

Synthese und Funktionalisierung linearer und zyklischer aromatisch- aliphatischer Aminoketone vom MICHLERs Keton-Typ

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl. Chem. Susann Anders
geboren am 02.06.1979 in Marienberg
eingereicht am 08.01.2010

Gutachter: Prof. Dr. S. Spange
Prof. Dr. K. Banert

Tag der Verteidigung: 21.02.2010
<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2010/0051>

gewidmet

André und meinen Eltern

*„Es soll nicht genügen, dass man Schritte tue,
die einst zum Ziele führen, sondern jeder Schritt
soll Ziel sein und als Ziel gelten.“*

Johann Wolfgang von Goethe

Bibliographische Beschreibung und Referat

Anders, Susann

„Synthese und Funktionalisierung linearer und zyklischer aromatisch-aliphatischer Aminoketone vom MICHLERS Keton-Typ“

173 Seiten, 60 Abbildungen, 19 Schemen, 16 Tabellen und 202 Literaturquellen

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Professur Polymerchemie (Prof. S. Spange), Dissertation.

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese linearer und zyklischer Aminoketone *via* nucleophiler aromatischer Substitution von fluorsubstituierten aromatischen Ketonen mit sekundären, aliphatischen Diaminen vorgestellt. Durch eine Adaption der Prozessparameter konnte eine elegante Methode zur Synthese fluorendgruppen-tragender Oligomere sowie von definierten Makrozyklen entwickelt werden.

Die Modifizierung der Oligomere erfolgte sowohl durch Endgruppensubstitution als auch durch Reaktionen an der Carbonylgruppe am Oligomerrückgrat. Als Funktionalisierungsreagenzien wurden Mercaptoessigsäure, LAWESSONS Reagenz und *N,N*-Dimethylanilin eingesetzt.

Die Umsetzung der Makrozyklen mit *N,N*-Dialkylanilinen ermöglicht die Synthese zyklischer Triphenylmethanfarbstoffe. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser zyklischen Kristallviolett-Derivate in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Natur des Lösungsmittels sowie der Sensitivität gegenüber CN^- erfolgte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie.

Stichworte: *Aminoketone, Anionenerkennung, Kristallviolett, Makrozyklen, MALDI-TOF Massenspektrometrie, MICHLERS Keton, nucleophile aromatische Substitution, Polykondensation, Triphenylmethanfarbstoffe*

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	9
 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	 14
 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	 18
2.1 Polykondensationsreaktionen	18
2.2 Nucleophile aromatische Substitution	23
2.3 Polyamide	26
2.2 Aminoketone	30
2.6 Triphenylmethanfarbstoffe.....	32
2.7 Anionensensoren.....	35
 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	 39
3.1 Lineare, aromatisch-aliphatische Aminoketone.....	39
3.1.1 Polykondensationsreaktion aromatischer Ketone mit aliphatischen Diaminen	39
3.1.1.1 Syntheseplanung und Charakterisierung	39
3.1.1.2 Optimierung der Synthese aromatisch-aliphatischer Aminoketone	50
3.1.1.2.1 <i>Variation des Lösungsmittels und der Base</i>	50
3.1.1.2.2 <i>Variation des Stoffmengenverhältnisses $n_{DMSO} : n_{DFB}$</i>	53
3.1.2 Fluorendgruppentragende lineare Oligoaminoketone.....	58
3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung	58
3.1.2.2 Funktionalisierung von Oligomer O-DFB6	67
3.1.2.2.1 <i>Endgruppenfunktionalisierung von Oligomer O-DFB6 mit Mercaptoessigsäure</i>	69
3.1.2.2.1.1 <i>Synthese geeigneter Modellverbindungen</i>	69
3.1.2.2.1.2 <i>Synthese des funktionalisierten Oligomers O-DFB6-MES</i>	73
3.1.2.2.2 <i>Funktionalisierung von Oligomer O-DFB6 am Oligomerrückgrat</i>	76
3.1.2.2.3 <i>Komplexierung mit Metallkationen</i>	85
3.1.3 Synthese polymerer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone	90

3.2	Zyklische, aromatisch-aliphatische Aminoketone	94
3.2.1	Synthese und Strukturcharakterisierung.....	94
3.2.2	Funktionalisierung zu Kristallviolett-Derivaten	102
3.2.2.1	Untersuchung solvatochromer Eigenschaften.....	105
3.2.2.2	Untersuchung des Einflusses verschiedener Anionen mittels UV/Vis-Spektroskopie	107
3.2.2.3	UV/vis-spektroskopische Untersuchung in Abhängigkeit vom pH-Wert	110
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	116
5	EXPERIMENTELLER TEIL	121
5.1	Geräte und Messmethoden	121
5.2	verwendete Chemikalien	123
5.3	Synthesevorschriften	125
5.3.1	Eduktsynthesen	125
5.3.1.1	Synthese von 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (BFB)	125
5.3.1.4	Synthese der Modellverbindungen M-DFB6 und M-BFB6	125
5.3.1.2	Synthese von 4,4'-Dimercaptoessigsäuremethylesterbenzophenon (M-DFB-MESMEa) und 4-Fluor-4'-mercaptoessigsäuremethylesterbenzophenon (M-DFB-MESMEb)	128
5.3.1.3	Synthese von 4,4'-Dimercaptoessigsäurebenzophenon (M-DFB-MESa) und 4-Fluor-4'-mercaptoessigsäurebenzophenon (M-DFB-MESb)	130
5.3.2.1	Optimierung der Polykondensationsreaktion.....	131
5.3.2.1.1	<i>Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Diamins</i>	<i>132</i>
5.3.2.1.2	<i>Variation der eingesetzten Ketonverbindung</i>	<i>134</i>
5.3.2.1.3	<i>Variation des Lösungsmittels</i>	<i>137</i>
5.3.2.1.4	<i>Variation der verwendeten Base</i>	<i>138</i>
5.3.2.1.5	<i>Variation des eingesetzten Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$</i>	<i>139</i>
5.3.2.3	Synthese fluorendgruppentragender, oligomerer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone	142
5.3.2.3	Funktionalisierung und Modifizierung des Oligomers O-DFB6 mittels.....	147
5.3.2.3.1	<i>Mercaptoessigsäure (MES)</i>	<i>147</i>
5.3.2.3.2	<i>N,N-Dimethylanilin</i>	<i>148</i>
5.3.2.3.3	<i>LAWESSONs Reagenz</i>	<i>149</i>

5.3.2.3	Synthese des polymeren, aromatisch-aliphatischen Aminoketons	
	P-DFB6	150
5.3.3	Zyklische, aromatisch-aliphatische Aminoketone	151
5.3.3.1	Synthese und Strukturcharakterisierung	151
5.3.3.2	Funktionalisierung mit Anilin-Derivaten	153
6	LITERATURVERZEICHNIS	157
7	ANHANG	165

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AAAK	aromatisch- al iphatisches A minoketon
Abb.	A bbildung
ATRP	Atom-Transfer radikalische Polymerisation (A tom T ransfer R adical P olymerization)
a.u.	a rbitrary u nit (willkürliche Einheit)
ber.	b erechnet
BFB	1,4- B is(4- f luorobenzoyl) b enzen
bs	b reites S ingulett
bzw.	beziehungsweise
CHP	Cyclohexyl-2-pyrrolidon
CP	C ross- P olarization, Kreuzpolarisation
d	D ublett
d.h.	d as h eißt
DCM	D ichlormethan
DFB	4,4'- D ifluor b enzophenon
DMED	<i>N,N'</i> - D imethylethylendi a min
DMPD	<i>N,N'</i> - D imethyl-1,3- p ropandi a min
DMHD	<i>N,N'</i> - D imethyl-1,6- h exandi a min
DMOD	<i>N,N'</i> - D imethyl-1,8- o ctandi a min
DMSO	D imethylsulfoxid
DSC	D ifferential S canning C alorimetry
EA	E lementar a nalyse
EN	E lektronegativität
GPC	G el p ermeations c hromatographie
h	Stunde
HFIP	1,1,1,3,3,3- H exa f luorisopropanol
IR	I nfraroter Bereich des Spektrums
KG 60	K ieselgel 60

KV	K ristall v iolett
L	L iter
LM	L ösungsmittel
LFRP	lebende freie radikalische Polymerisation (L iving F ree R adical P olymerization)
m	M ultiplett
mL	M illiliter
min	M inute
MALDI-TOF	M atrix A ssistent L aser D esorption/ Ionization – T ime o f F light
MAS	M agic A ngle S pinning – Rotation um den magischen Winkel
MES	M ercaptoessigsäure
MESME	M ercaptoessigsäuremethylester
MK	M ICHLER K eton
NMP	Nitroxid vermittelnde Polymerisation (N itroxide M ediated P olymerization)
NMR	Kernspinresonanz (n uclear m agnetic r esonance)
NP	N eben p rodukte
Nr.	N ummer
PA	P olyamid
PEK	P oly e ther k eton
ppm	p arts p er m illion, chemische Verschiebung relativ zum Standard
PPT	Poly(<i>p</i> -phenylenterephthalamid)
q	Q uartett
RAFT	reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (R eversible A ddition- F ragmentation Chain T ransfer P olymerization)
RT	R aum t emperatur
s	S ingulett
SSB	s pinning s ide b and (Rotationsseitenbande)
t	T riplett
Tab.	T abelle
TEA	T riethylamin
TFA	2,2,2- T rifluoroacetic acid (2,2,2-Trifluoressigsäure)

TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultravioletter Bereich des Spektrums
Vis	visueller (sichtbarer) Bereich des Spektrums
w.z.B.	wie zum Beispiel
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction)
z.B.	zum Beispiel

Symbole/ Konstanten	Bezeichnung	Einheit
A	Absorption	a.u.
c	Konzentration	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
d	optische Schichtdicke	cm
\overline{DP}	Polymerisationsgrad	-
δ	chemische Verschiebung	ppm
ε	molarer Extinktionskoeffizient	$[\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
ε'	massebezogener Extinktionskoeffizient	$[\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
ΔH	Reaktionswärme	J g^{-1}
K	Kristallinitätsgrad	%
I	Integralintensität der Signale im ^1H -NMR-Spektrum	-
J	Kopplungskonstante	Hz
λ	Wellenlänge	nm
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
m	Masse	g
M_{EG}	molare Masse der Endgruppe	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_{Einheit}	molare Masse der Wiederholungseinheit	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_n	Molmasse, Zahlenmittel	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

M_w	Molmasse, Gewichtsmittel	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_w/M_n	Polydispersität (PD)	-
n	Stoffmenge	mol
T	Temperatur	K, °C
T_S	Schmelztemperatur	°C
T_G	Glasübergangstemperatur	°C
T_R	Reaktionstemperatur	°C
T_K	Siedetemperatur	°C
T_Z	Zersetzungstemperatur	°C
t_R	Reaktionszeit	h
V	Volumen	mL, L

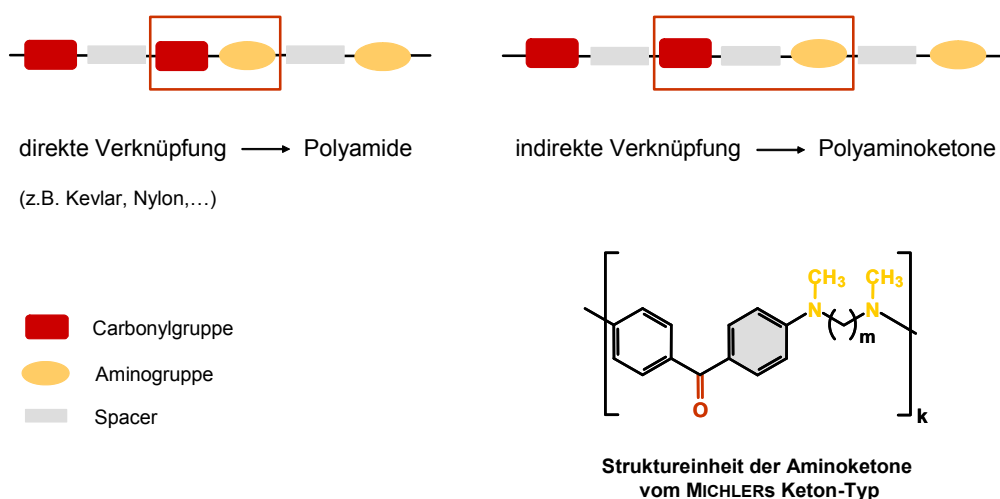
Schlüssel für die Probenbezeichnung: VKmx-Fx

V	Verbindungstyp
V = M	Modellverbindung
V = R	AAAK der R eaktionsoptimierung
V = O	oligomeres AAAK
V = P	polymeres AAAK
V = Z	zyklisches AAAK
K	verwendete aromatische Monomerkomponente
K = DFB	4,4'-Difluorbenzophenon
K = BFB	1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen
K = DCDNB	3,3'-Dichlor-4,4'-dinitrobenzophenon
m	Anzahl der Methylengruppen des eingesetzten aliphatischen Diamins
m = 2	<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin (DMED)
m = 3	<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,3-propandiamin (DMPD)
m = 6	<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD)
m = 8	<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,8-octandiamin (DMOD)

x	Variation der Reaktionsparameter (x = a–f)
F	enthaltene Funktionalisierungseinheit
F = MESME	Mercaptoessigsäuremethylester
F = MES	Mercaptoessigsäure
F = KV	Kristallviolett-Einheit
F = Thio	Thioketon-Einheit

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Entwicklung einer Vielzahl an Polymeren mit sehr guten mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften ermöglichte den Ersatz traditioneller Werkstoffe wie Holz, Metall, Keramik oder Naturfasern durch synthetische Polymere.^[1] Das große Interesse an der Verwendung von polymeren Materialien geht dabei auf die gute Verarbeitbarkeit und Formbarkeit sowie Faserbildung der Polymere zurück. Als wichtige Vertreter sollen in diesem Zusammenhang Polyamid 6 (Perlon) und Polyamid 66 (Nylon) genannt werden. Diese Polymere finden vor allem zur Herstellung von Bauteilen, Folien und Textilien Verwendung.^[2] Da diese Polymere einen wesentlichen Beitrag zum strukturellen Aufbau eines polymeren Materials liefern, werden sie auch als Strukturpolymere bezeichnet.^[3] Die Eigenschaften von Strukturpolymeren werden im Wesentlichen durch den Aufbau der Polymerketten bestimmt und durch mechanische und thermische Kennwerte charakterisiert.^[3] Die vorliegende hohe Flexibilität sowie Elastizität der aliphatischen Polyamidfasern Polyamid 6 und Polyamid 66 geht einerseits auf die spezielle Zusammensetzung der Polymerketten (aliphatische Monomerbausteine) und andererseits auf deren strukturelle Anordnung durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurück. Die sukzessive Einführung starrer aromatischer Gruppen führt zu einer Zunahme der Kettensteifigkeit und einer damit verbundenen Erhöhung der Schmelz- (T_S) sowie der Glasübergangstemperatur (T_G) der Polyamide. So zeichnen sich Hochleistungspolymere wie Aramide (z.B. Kevlar) insbesondere durch eine hohe thermische Stabilität, eine große mechanische Festigkeit und eine hohe Chemikalienbeständigkeit aus, weshalb sie in der Luft- und Raumfahrt sowie für die Produktion von Spezialtextilien eingesetzt werden.^[1] Durch die Einführung von Spacereinheiten zwischen der Amino- sowie der Carbonylgruppe der Polyamide sollten Strukturpolymere mit interessanten Festkörpereigenschaften wie Teilkristallinität zugänglich sein (Schema 1).



Schema 1: Schematische Darstellung der strukturellen Differenzierung von Polyamiden und Polyaminoketonen vom MICHLERS Keton-Typ.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Polymere bzw. Oligomere auf Basis aromatisch-aliphatischer Aminoketone vom MICHLERS Keton-Typ über Polykondensationsreaktionen von aromatischen 4,4'-Difluorketonen und sekundären, aliphatischen Diaminen. Aufgrund möglicher Konkurrenzreaktionen, wie intramolekulare Zyklisierung, stand vor allem die Reaktionsoptimierung zur Entwicklung einer reproduzierbaren Synthesevorschrift für sowohl lineare als auch zyklische Aminoketone im Vordergrund. Die strukturelle Variation der Monomerkomponenten sollte die Synthese aromatisch-aliphatischer Aminoketone mit unterschiedlichen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermöglichen. Neben der Anwendung von NMR- (^1H , ^{13}C , ^{19}F) und IR-spektroskopischen Methoden sollte für die Ermittlung der Produktzusammensetzung insbesondere die MALDI-TOF Massenspektrometrie herangezogen werden. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Aminoketone sollte mit Methoden der Thermischen Analyse wie DSC und TGA erfolgen.

Aufgrund der immer höheren Ansprüche der modernen Technologie an polymere Materialien rückt zunehmend die Entwicklung von funktionellen Polymeren in den Mittelpunkt des Interesses von Forschung und Industrie.^[3] Für die Synthese maßgeschneiderter Polymere mit elektrischen, optischen, magnetischen und biologischen Eigenschaften kann die direkte Polymerisation herangezogen werden,^[4] wie beispielsweise die Synthesen der elektrisch leitfähigen konjugierten Polymere Polyanilin^[5], Polythiophen^[6] und Polyacetylen^[7].

Oft gestaltet sich jedoch die direkte Polymerisation von Monomeren definierter Funktion schwierig, wobei die nachträgliche Funktionalisierung einen viel versprechenden Zugang zur Synthese von Funktionspolymeren bietet.^[8] Dieses Prinzip der Nachfunktionalisierung über polymeranaloge Reaktion kann auf Polymere mit entsprechenden funktionellen Gruppen am Polymerrückgrat angewendet werden und ist daher von großer Bedeutung für die Synthese von Polymeren definierter Funktion. So gestattet beispielsweise die Kombination von funktionellen Farbstoffen mit einer geeigneten Polymermatrix über polymeranaloge Reaktion unter anderem die Synthese von thermo-, photo-, elektro- oder piezochromen Polymeren, welche vorwiegend zur Herstellung von Thermolacken^[9], von thermotrop beschichteten Fensterscheiben^[10,11], von polymeren Leuchtdioden^[12] sowie von organischen Solarzellen^[13] eingesetzt werden. Diese funktionellen Farbstoffe erfüllen in ihrer Anwendung eine spezielle Funktion, die nicht auf eine rein ästhetische Farbgebung beruht.^[14] In die Kategorie der funktionellen Farbstoffe werden aufgrund der enthaltenen pH-sensitiven chromophoren Einheiten beispielsweise Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe (TPM-Farbstoffe) eingeordnet.^[15,16]

Aufgrund der Ähnlichkeit des strukturellen Grundgerüsts der anvisierten Aminoketone mit MICHLERS Keton können TPM-Einheiten im Polymerrückgrat über eine Umsetzung mit geeigneten Aromaten eingeführt werden. Über TPM-Farbstoffe kann durch die Variation der enthaltenen auxochromen Gruppen ein großer UV/Vis-Absorptionsbereich abgedeckt werden.^[17,18] Die Empfindlichkeit des zentralen Carbeniumions gegenüber Nucleophilen eröffnet neben der Farbenvielfalt und der Farbintensität sowie der pH-Sensitivität ein weiteres Anwendungsgebiet der Triphenylmethanfarbstoffe als Anionensensoren. Eine solche Anionensensitivität zeigt beispielsweise Kristallviolett. Die Entfärbung dieses blauen Tinten-Farbstoffes^[19,20] beruht auf der Wechselwirkung mit Hydrogensulfit-Ionen, worauf die Funktion heutiger „Tintenkiller“ zurückgeht.^[21] Wegen des breiten Anwendungsspektrums der TPM-Farbstoffe war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die nachträgliche Funktionalisierung der Aminoketone mit *N,N*-Dialkylanilinen zu funktionellen Oligomeren, Polymeren oder Makrozyklen mit Kristallviolett-Einheiten, welche u.a. interessante optische Eigenschaften erwarten lassen. Es galt zu untersuchen, ob sich die pH-Sensitivität sowie die Wechselwirkung gegenüber Anionen auf die linearen oder zyklischen Aminoketone übertragen lassen.

Darüber hinaus könnte eine polymeranaloge Reaktion am Polymerrückgrat der Aminoketone mit LAWESSONS Reagenz zu ThioMICHLERS Keton-Derivaten führen, wodurch Polymere mit interessantem Komplexbildungsverhalten gegenüber Metallionen zugänglich wären.

Sowohl das Komplexbildungsverhalten der ThioMICHLERS Keton-Derivate gegenüber Metallionen als auch die pH-Sensitivität sowie das Reaktionsverhalten der Kristallviolett-Derivate gegenüber Anionen sollte vor allem mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Polykondensationsreaktionen

Bereits 1929 unterteilte W. H. CAROTHERS makromolekulare Verbindungen in zwei Hauptgruppen – die Polykondensate und die Polymerisate.^[1] Die Gruppe der Polykondensate umfasst all jene Polymere, deren Synthese stufenweise durch Abspaltung niedermolekularer Verbindungen wie beispielsweise Wasser erfolgt. Der Begriff Polymerisate hingegen definiert Polymere, welche mittels Kettenpolymerisation unter Ausschluss der Bildung von Spaltprodukten synthetisiert werden. Nach dieser Unterteilung war es jedoch nicht möglich Polymere wie Polyurethane, welche nach dem Reaktionsprinzip einer Stufenpolymerisation aber ohne Eliminierung von niedermolekularen Verbindungen synthetisiert wurden, einzuordnen. Weshalb später eine sinnvollere Klassifizierung in Kettenwachstums- und Stufenwachstumsreaktion erfolgte (Abb. 1).

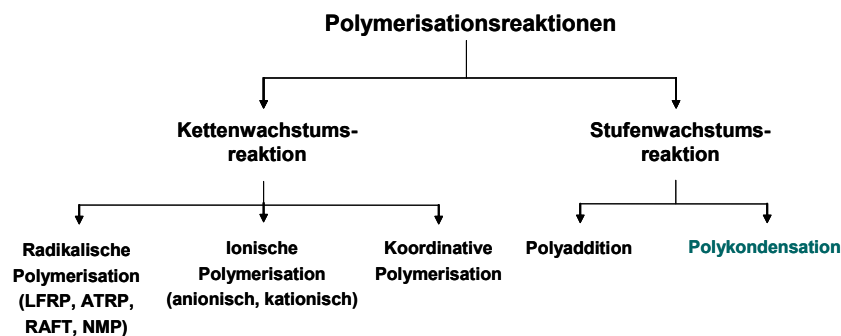


Abbildung 1: Klassifizierung von Polymerisationsreaktionen.^[2,22]

Durch die Betrachtung des Energieinhalts des Makromoleküls nach jedem Anlagerungsschritt eines Monomers wird der Unterschied zwischen Ketten- und Stufenwachstumsreaktion deutlich (Abb. 2).^[22] So erfolgt bei einer Kettenwachstumsreaktion bei Reaktionsbeginn mittels Initiierung die Bildung eines aktiven Zustandes, dessen Energieinhalt höher als der des Grundzustandes ist. Bei einer Stufenwachstumsreaktion wird hingegen nach jeder Anlagerung das Energieniveau des Grundzustandes wieder erreicht. Demzufolge weisen alle funktionellen Gruppen der im System vorhandenen Moleküle (Monomer, Oligomer, Polymer) die gleiche

Reaktivität auf, d.h. alle Reaktionen laufen mit nahezu identischer Aktivierungsenergie ab.^[22]

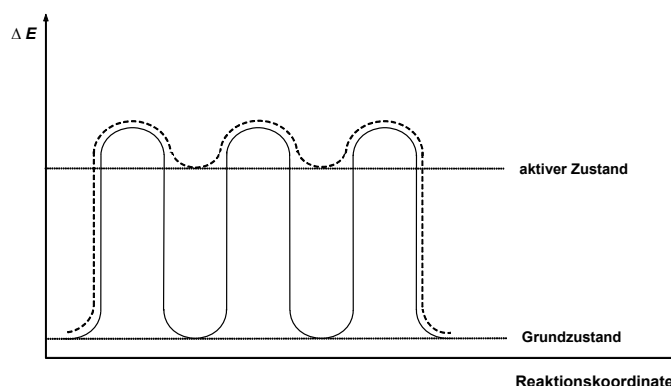


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Energieinhalts ΔE des Zwischenzustandes bei der Ketten- (---) und der Stufenwachstumsreaktion (—).^[22]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Polykondensation zur Synthese von Poly- bzw. Oligoaminoketonen herangezogen. Deshalb wird in diesem Kapitel ein besonderes Augenmerk auf Polykondensationsreaktionen gelegt.

Polykondensationen können unter thermodynamischer oder kinetischer Kontrolle ablaufen.^[23,24] Wobei beide Reaktionstypen anhand der Größe ihrer Gleichgewichtskonstanten K des Wachstumsschrittes differenziert werden. Während thermodynamisch kontrollierte Polykondensationen über eine Gleichgewichtskonstante von $K \leq 10^3$ verfügen, verlaufen Reaktionen unter kinetischer Kontrolle mit $K > 10^3$.^[24–26]

1971 untersuchte KORŠAK *et al.* den Reaktionsverlauf von thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Polykondensationen am Beispiel von Polyamiden und Polyestern.^[27] Diese Untersuchungen zeigen, dass eine Polykondensation unter thermodynamischer Kontrolle zur Bildung von einheitlichen Polymeren und eine Reaktion unter kinetischer Kontrolle zu stark uneinheitlichen Polymeren führt. Demzufolge wird deutlich, dass der Reaktionsverlauf die chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Polydispersität sowie das Schmelz- und Löslichkeitsverhalten, der resultierenden Polymere stark beeinflusst.^[27]

Die Untersuchungen des Arbeitskreises um KRICHELDORF verdeutlichen zudem, dass Konkurrenzreaktionen wie beispielsweise intramolekulare Ringschlussreaktionen bei Polykondensationen sowohl unter thermodynamischer Kontrolle^[28,29] als auch kinetischer Kontrolle^[26,30,31] ablaufen. Infolge dessen sind Reaktionsoptimierungen von

Polykondensationen hinsichtlich der Synthese einheitlicher Polymere sowie definierter Makrozyklen von großer Bedeutung und nach wie vor Gegenstand aktueller Forschungen.^[32–34] Zur Zyklisierung hat sich besonders das „*RUGGLI-ZIEGLER-Verdünnungsprinzip*“ als Synthesemethode von definierten Makrozyklen etabliert.^[35–38]

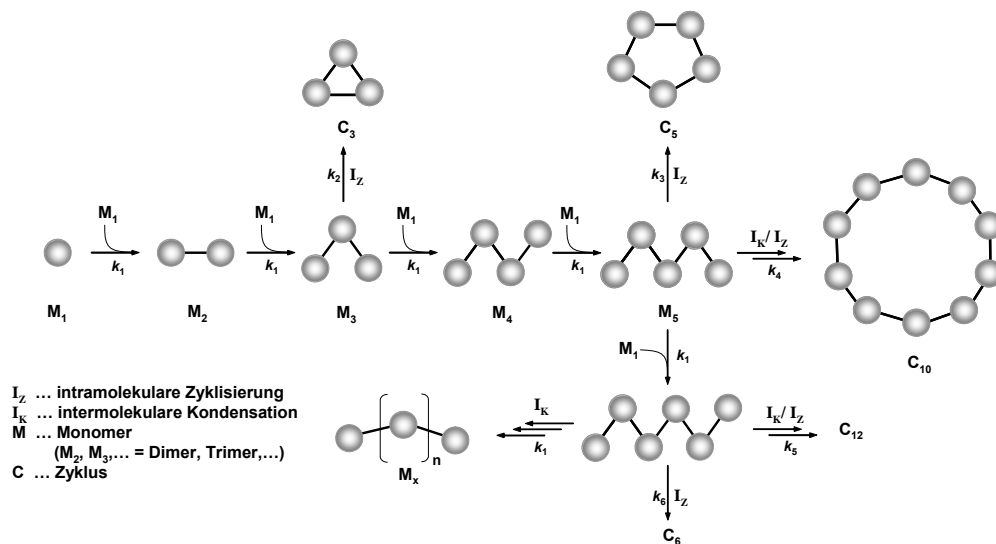
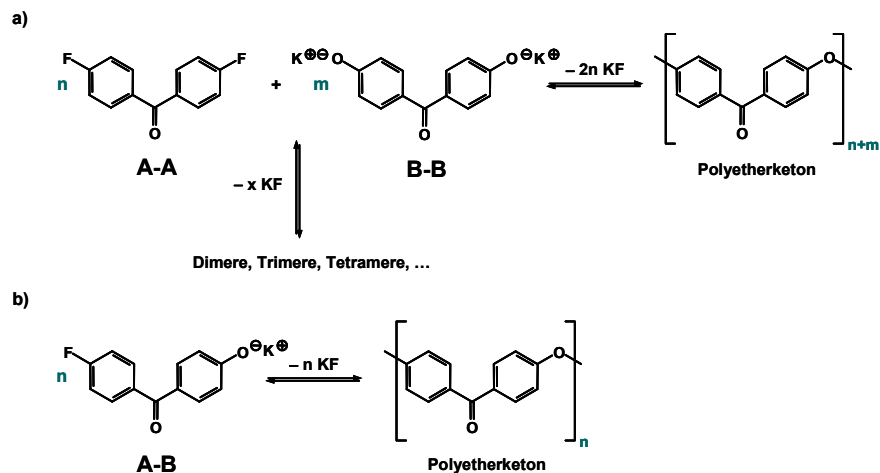


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Bildung von Makrozyklen durch intramolekulare Ringschlussreaktion als Konkurrenzreaktion beim Ablauf kinetisch kontrollierter Polykondensationsreaktionen.^[39]

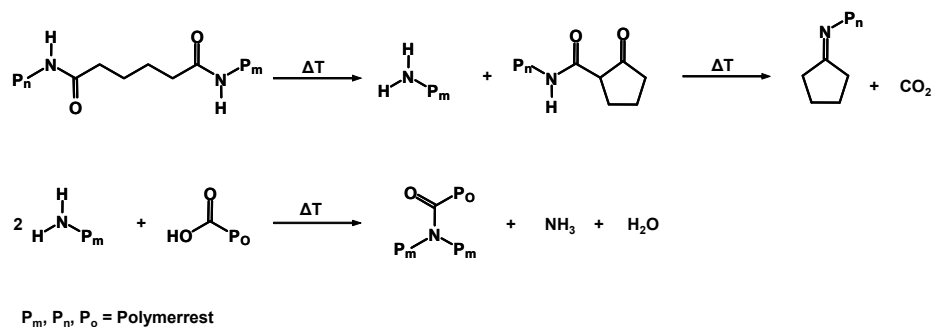
Da bei der Synthese neuer Polymere meist noch unbekannt ist, ob die Polykondensation unter thermodynamischer oder kinetischer Kontrolle verläuft, bedarf es für die Synthese hochmolekularer Produkte der Einhaltung strikter Reaktionsbedingungen.^[24] So zeigen Untersuchungen zur Synthese von Polyestern in Lösung, dass es zum Erreichen hoher Umsätze notwendig ist, die bei der Substitutionsreaktion entstehenden niedermolekularen Produkte, wie zum Beispiel Wasser, stetig aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.^[40] Infolge des Prozesses wird das Gleichgewicht zu Gunsten der Produktbildung verschoben und die Bildung von Polymeren mit hohen Polymerisationsgraden ermöglicht. Des Weiteren verdeutlichen die Untersuchungen, dass dem Strukturtyp der verwendeten Monomere eine wichtige Rolle für die Synthese hochmolekularer Verbindungen zukommt.^[40–42] Werden zwei bifunktionelle Monomere des Typs AA bzw. BB eingesetzt, kann die Polykondensationsreaktion durch Verwendung nicht exakt stöchiometrischer

Monomeranteile bei niedrigem Umsatz zum Erliegen kommen, wodurch die Bildung oligomerer Produkte resultiert. Diese Problematik kann durch die Verwendung von bifunktionellen Monomeren des Typs AB, aufgrund der vorliegenden Äquivalenz der funktionellen Gruppen, elegant umgangen werden (Schema 2)^[2].



Schema 2: Reaktionsverlauf einer Polykondensationsreaktion am Beispiel der Synthese von Polyetherketonen unter Verwendung a) funktioneller Monomere vom Typ AA und BB und b) eines bifunktionellen AB-Monomers.

Prinzipiell können Polykondensationen nach drei Synthesetechniken, in Substanz, in Lösung bzw. an der Grenzfläche, erfolgen.^[39,43,44] Wobei die Durchführung einer *Schmelzpolykondensation* hohe Ansprüche wie Temperaturbeständigkeit und hohe Reinheit an die einzusetzenden Monomere stellt. Demzufolge kann es während des Verlaufes einer Reaktion in Substanz, aufgrund einer zu starken thermischen Behandlung des Reaktionsgemisches, zum Verlust bzw. zur Entstehung funktioneller Gruppen durch ablaufende Nebenreaktionen kommen. So begünstigt eine zu hohe Reaktionstemperatur bei der Polyamidsynthese mittels Schmelzpolykondensation einerseits die Bildung zyklischer Pyrrolidin-Endgruppen und andererseits die Abspaltung von Kohlendioxid und Ammoniak (Schema 3).^[45]



Schema 3: Mögliche Nebenreaktionen bei der Synthese von Nylon 66 mittels Schmelzpolykondensation.^[45]

Die in Schema 3 dargelegte Problematik kann durch eine *Lösungspolykondensation* umgangen werden. So können in Lösung zum einen mäßig reaktive Monomere wie beispielsweise 4,4'-Difluorbenzophenon bei hohen Reaktionstemperaturen durch die Verwendung hochsiedender Lösungsmittel wie *N*-Methylformamid,^[46,47] *N,N*-Dimethylacetamid^[48-50] oder Dimethylsulfoxid^[51] umgesetzt werden. Allerdings sollte zur Unterbindung der Bildung von anomalen Kettengliedern auch ein besonderes Augenmerk auf die Wahl des Lösungsmittels gelegt werden. Die Untersuchungen von KORŠAK *et al.* zur Synthese von Polyamiden zeigen, dass die Verwendung von *N,N*-Dimethylacetamid und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel zur Bildung von reaktionsfähigen Addukten (Monomer-Lösungsmittel-Addukte) führt und andererseits Umamidierung stattfindet, wodurch die Einheitlichkeit der Polyamide durch den Einbau anomaler Kettenglieder stark beeinflusst wird.^[23,52]

Das Prinzip der Grenzflächenpolykondensation mittels *SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion* stellt eine elegante Methode zur Synthese von Polycarbonaten und Polyamiden dar.^[2] Durch die Umsetzung hochreaktiver Edukte wie beispielsweise Sebacinsäuredichlorid bei Raumtemperatur erfolgt die Bildung einheitlicher hochmolekularer Polymere an der Grenzfläche. Allerdings hat dieses Reaktionsprinzip aufgrund der hohen finanziellen sowie technischen Anforderungen bislang keine industrielle Anwendung erlangt.^[2]

Verläuft eine Polykondensation unter idealen Bedingungen, d.h. 1 : 1 Stöchiometrie und kein Verlust funktioneller Gruppen durch Nebenreaktionen, sollte die Reaktion der „CAROTHERS-Gleichung“^[1,2,22,53] folgen (Gl. 1).

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p} \quad \text{wobei} \quad p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad [\text{Gl. 1}]$$

\overline{DP} ... Polymerisationsgrad

p ... Umsatz der Reaktion

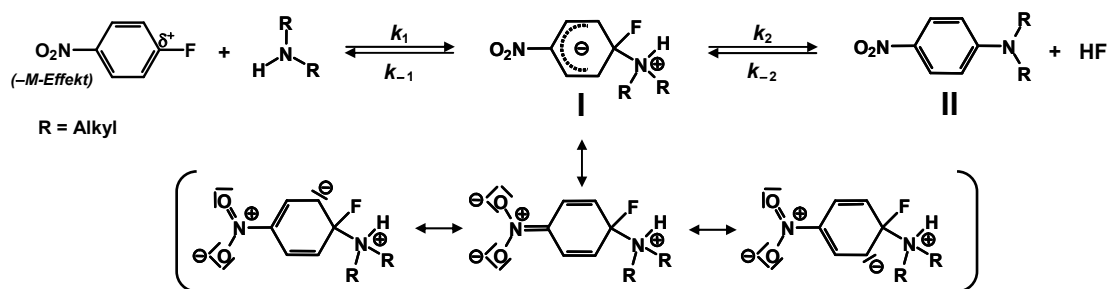
N_0 ... Anzahl der Moleküle zum Zeitpunkt t_0

N_t ... Anzahl der Moleküle zum Zeitpunkt t

Die Gleichung 1 liefert eine Beziehung zwischen dem Umsatz p und dem Polymerisationsgrad \overline{DP} , woraus hervorgeht, dass erst bei sehr hohen Umsätzen Polymere mit hohen \overline{DP} -Werten zugänglich sind.^[1,2]

2.2 Nucleophile aromatische Substitution

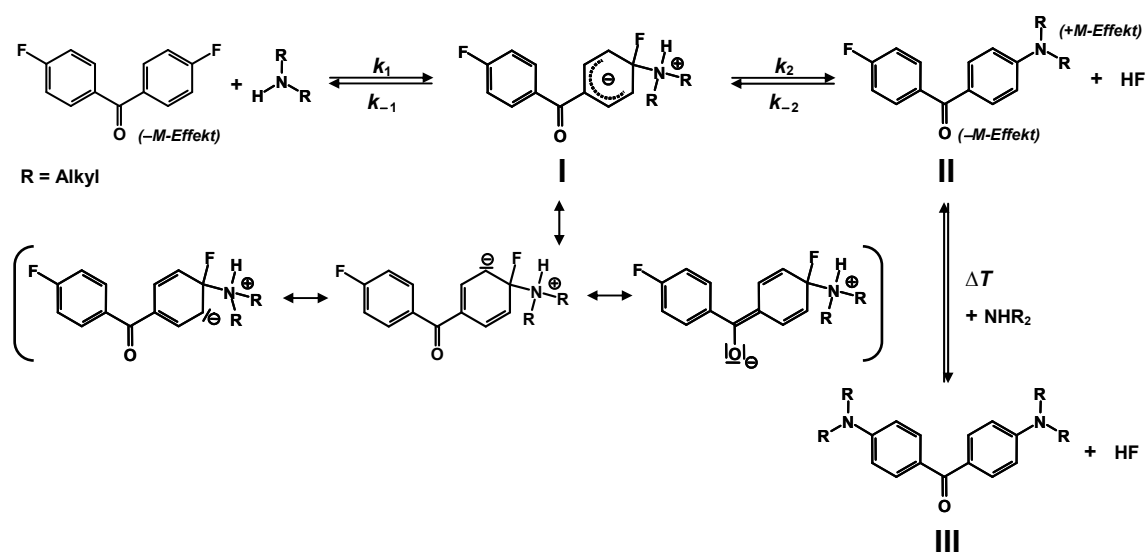
Die nucleophile aromatische Substitution (S_NAr) stellt ein wichtiges Synthesewerkzeug in der organischen Chemie dar. Ein Nucleophil knüpft unter Einbeziehung eines Elektronenpaares eine neue Bindung zum Aromaten, wobei das Nucleofug mit einem Elektronenpaar das Substrat verlässt.^[54,55] Aufgrund der vorliegenden sp^2 -Hybridisierung des mit dem Halogen verbundenen Kohlenstoffes zeigen Arylhalogenide, im Vergleich zu Alkylhalogeniden, eine Reaktionsträgheit gegenüber Nucleophilen.^[56] Durch den Einsatz starker Basen, wie beispielsweise $NaNH_2$, können Substitutionen am Aromaten nach einem *Eliminierungs-Additions-Mechanismus* über eine Arin-Zwischenstufe ablaufen.^[57] Erfolgt eine Aktivierung durch die Einführung elektronenziehender Gruppen ($-M$ -Substituenten) wie Nitrogruppen kann die Reaktivität erhöht und nucleophile Substitutionen an elektronenarmen Aromaten erleichtert werden. In diesem Fall verläuft die S_NAr -Reaktion nach einem *Additions-Eliminierungs-Mechanismus* (bimolekularer Substitutionsmechanismus) wie in Schema 4 am Beispiel von 4-Fluornitrobenzen mit einem sekundären aliphatischen Amin gezeigt wird.^[56]



Schema 4: Additions-Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution von aktivierten Arylhalogeniden am Beispiel von 4-Fluornitrobenzen mit einem sekundären, aliphatischen Amin.^[56]

Zunächst greift das Nucleophil am partiell positiv geladenen Kohlenstoff der C-Halogenid-Bindung an. Die gebildete chinoide Zwischenstufe wird durch elektronenziehende Gruppen wie $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ sowie $-\text{COR}$ in *ortho* und/oder *para*-Position zum Nucleofug stabilisiert. Zum Schluss erfolgt die Abspaltung eines Protons sowie des Nucleofugs.

Die Umsetzung mäßig aktivierter Aryldihalogenide wie 4,4'-Difluorbenzophenon gestaltet sich hingegen schwieriger, da es im Verlauf der Reaktion durch den Angriff des Nucleophils zur Einführung eines $+M$ -Substituenten kommt. Dieser wirkt desaktivierend auf eine weitere nucleophile aromatische Substitution, weshalb hohe Reaktionstemperaturen benötigt werden (Schema 5).^[58,59]



Schema 5: Reaktionsmechanismus einer nucleophilen aromatischen Substitution von reaktionsträgen Arylhalogeniden am Beispiel von 4,4'-Difluorbenzophenon mit sekundären, aliphatischen Aminen.

Des Weiteren wird der Natur des Halogens als austretende Gruppe hinsichtlich einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten von nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen ein großer Einfluss zugeschrieben. Kinetische Untersuchungen von SUHR *et al.* zeigen, dass bei der Umsetzung von 4-Nitroarylhalogeniden mit Piperidin in DMSO die Fluorverbindung eine 400 mal größere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den entsprechenden Chlor- bzw. Bromverbindungen aufweist (Tab. 1).^[60] Bedingt durch die hohe Elektronegativität des Fluors (EN = 4.0) erfolgt eine starke Erhöhung der Elektrophilie des benachbarten Kohlenstoffes. Zudem ist der sterische Anspruch des Fluors im Vergleich zu den restlichen Halogenen gering, wodurch ein Angriff des Nucleophils begünstigt wird.^[61]

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung von 4-Nitroarylhalogeniden mit Piperidin in verschiedenen Lösungsmitteln.^[61]

Lösungsmittel	$k \cdot 10^6 \text{ [L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$			
	(EN)			
	F (4.0)	Cl (3.0)	Br (2.8)	I (2.5)
Dimethylsulfoxid	27400 ± 900	66 ± 1	80.2 ± 0.2	18.4 ± 0.1
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	7400 ± 100	22.8 ± 0.4	27.1 ± 0.4	6.9 ± 0.1
Acetonitril	1150 ± 30	5.5 ± 0.1	6.4 ± 0.1	2.1 ± 0.4
Benzonitril	375 ± 5	3.15 ± 0.05	3.85 ± 0.05	1.10 ± 0.02
Ethylacetat	43 ± 1	0.32 ± 0.02	0.7 ± 0.2	0.40 ± 0.07
Benzen	3.8	0.16	0.27	0.047
Ethanol	140 ± 5	0.83	0.91	0.047

SUHR *et al.* sowie BERNASCONI *et al.* untersuchten den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit von nucleophilen aromatischen Substitutionen und zeigten, dass mit Zunahme der Polarität des Lösungsmittels eine bessere Solvation der gebildeten zwitterionischen Zwischenstufe I (Schema 4) erreicht wird und somit eine Erhöhung von k zu verzeichnen ist.^[62–65] Weiterhin kommt es in aprotischen, wenig polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol, aufgrund einer Dimerisierung der Nucleophile, zur Verlangsamung nucleophiler aromatischer Substitutionen.^[66] Ferner kann es in alkoholischer Lösung aufgrund von Alkoholatbildung zu Nebenreaktionen wie Ether- bzw. Phenolbildung kommen.^[67,68] Darüber hinaus sind

protische Lösungsmittel befähigt Wasserstoffbrückenbindungen zum Nucleophil auszubilden, was eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge hat.^[61]

Die Kinetik nucleophiler aromatischer Substitutionsreaktionen ist neben den Einflüssen des Lösungsmittels, der aktivierenden sowie austretenden Gruppe stark von der Nucleophilie der verwendeten Amine abhängig. Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzung von 4-Fluornitrobenzen mit verschiedenen Aminen in DMSO verdeutlichen, dass dem Raumbedarf der Substituenten in α -Stellung zur Aminogruppe eine entscheidende Rolle zukommt.^[69] Der starke Einfluss sterischer Effekte zeigt sich daran, dass durch eine Vergrößerung der *N*-ständigen Substituenten eine Abnahme von *k* in folgender Reihe Methylamin > *n*-Propylamin > *iso*-Propylamin > *iso*-Butylamin > *tert* Butylamin festgestellt wird.^[69–71] Eine Verzweigung in β -Position hat bei primären Aminen eine geringe, bei sekundären Aminen allerdings eine drastische Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten zur Folge.^[56] Weiterhin verdeutlichen die Verhältnisse der jeweiligen *k*-Werte von Methylamin zu Anilin (17000:1) die hohe Reaktivität aliphatischer Amine im Vergleich zu aromatischen Aminen.^[71]

2.3 Polyamide

Eine Vielzahl makromolekularer Verbindungen, die der Gruppe der Polyamide zugeordnet werden, sind natürlichen Ursprungs. Als wichtige Vertreter sollen in diesem Zusammenhang Proteine und Peptide genannt werden.^[72] Proteine und Peptide unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kettenlänge, wobei Proteine aus mehreren tausend Aminosäuren bestehen können und Polymerketten von bis zu 100 Aminosäuren als Peptide bezeichnet werden.^[72]

Proteine spielen bei allen Lebensprozessen eine zentrale Rolle, da sie die in den Genen enthaltenen Informationen in zelluläre Abläufe und Strukturen übersetzen.^[73] Sie regulieren wichtige Funktionen wie die Gen-Expression oder den Stoffwechsel, dienen als Transporter für kleinere Moleküle, wie zum Beispiel das tetramere Hämoglobin, oder wirken als Rezeptoren oder Botenstoffe bei der Signalweiter-

leitung.^[74] Darüber hinaus bilden Strukturproteine wie Keratin, Kollagen bzw. Elastin die wichtigsten Strukturbestandteile in Zellen und Geweben von Lebewesen. Wobei die Zusammensetzung der Aminosäuren sowie die konformative Anordnung als α -Helix oder β -Faltblattstruktur (Abb. 4) die mechanischen Eigenschaften der Faserproteine bestimmen, was am Beispiel von Keratin deutlich wird.^[72,75]

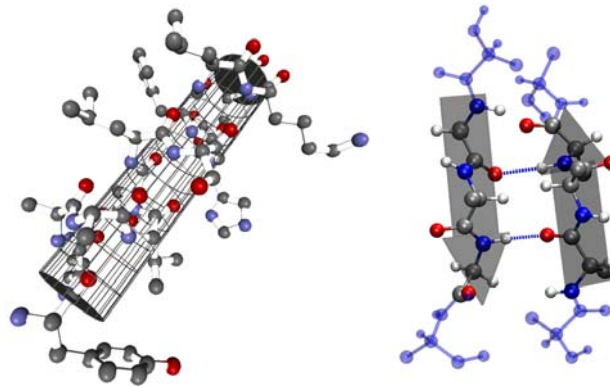
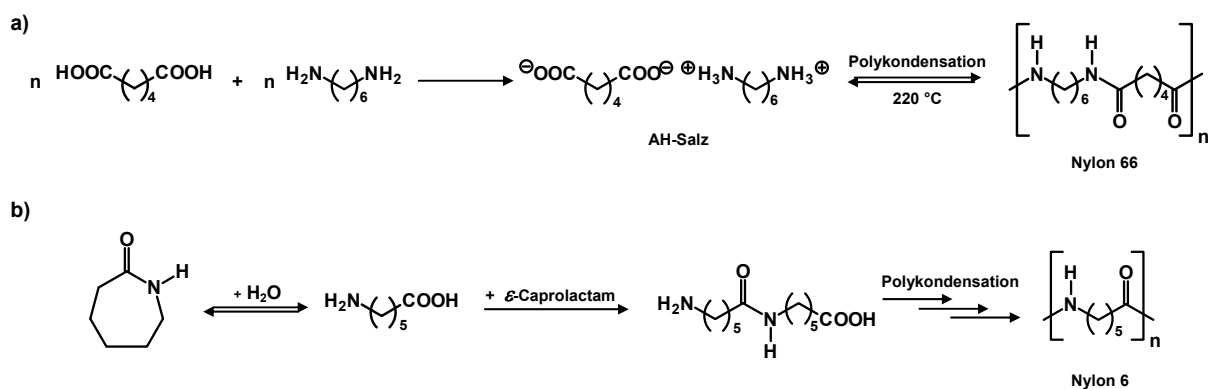


Abbildung 4: Konformative Anordnung als α -Helix (links) bzw. β -Faltblattstruktur (rechts) von Keratin.^[76]

Keratine sind wasserunlösliche Faserproteine, welche als Hauptbestandteil in Nägeln, Haaren, Federn und Hörnern enthalten sind. Dabei kann aufgrund der strukturellen Anordnung in α -Keratine (Säugetieren) und β -Keratine (Vögel, Reptilien) differenziert werden.^[77]

Fibröse Proteine wie beispielsweise α -Keratin weisen aufgrund der enthaltenen hydrophoben Aminosäuren, der helikalen Anordnung sowie der Stabilisierung über Disulfidbrückenbindungen eine hohe Festigkeit sowie Wasserunlöslichkeit auf.^[72] Im Unterschied zu den intrazellulären Faserproteinen dienen β -Keratine, wie das Seidenfibroin, einem strukturellen Aufbau außerhalb des Organismus.^[77,78] Die spezielle Anordnung der Aminosäuren des Seidenfibroins als β -Faltblattstruktur bewirkt eine hohe Elastizität, Zugfestigkeit und eine extrem hohe Belastbarkeit der Spinnenfäden. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften sowie der sehr guten Biokompatibilität der Spinnenseide rückt diese Naturfaser zunehmend in den Mittelpunkt biotechnologischer Forschungen zur Synthese neuer künstlicher Biomaterialien^[79,80].

Die erste erfolgreiche Produktion synthetischer Faserpolymere auf Polyamidbasis erfolgte 1938 durch DUPONT. Wobei die Umsetzung von Adipinsäure mit Hexamethyldiamin mittels Polykondensation bei 220 °C das Polyamid PA 66, so genanntes Nylon 66, liefert (Schema 6a). Durch die Bildung eines AH-Salzes ist die Äquivalenz der Funktionalitäten gegeben und demzufolge werden Polyamide mit hohen Polymerisationsgraden erhalten. Eine hydrolytische Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactam bei 250–280 °C führt zum Polyamid PA 6 (Schema 6b).^[45,81] Die entstandenen Polykondensate werden in beiden Fällen aus der Schmelze zu Fäden versponnen. Die erhaltenen Polyamidfasern Nylon 66 und Nylon 6 werden vorzugsweise in der Textilindustrie für die Produktion von Nylonstrümpfen oder Regenbekleidung sowie für die Herstellung von Tauwerk und chirurgischem Nahtmaterial verwendet.



Schema 6: Synthese der aliphatischen Polyamide a) Nylon 66 und b) Nylon 6.^[2,22,45]

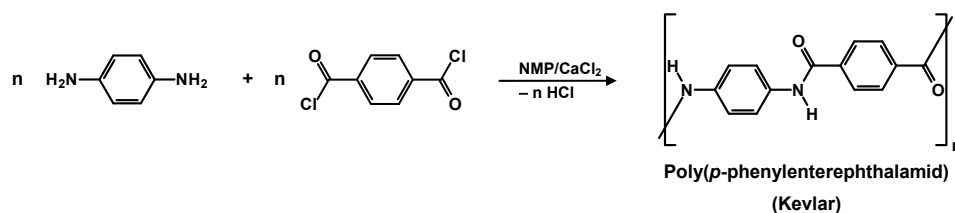
Die vorliegende hohe Flexibilität sowie Elastizität der aliphatischen Polyamidfasern beruht, ähnlich wie bei den Spinnenfäden, auf der speziellen Zusammensetzung der Polymerketten (aliphatische Monomerbausteine) sowie der strukturellen Anordnung durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die sukzessive Einführung starrer aromatischer Gruppen führt zu einer Zunahme der Kettensteifigkeit und einer damit verbundenen Erhöhung der Schmelz- (T_S) sowie der Glasübergangstemperatur (T_G) der Polyamide (Tab. 2).

Tabelle 2: Überblick der Glasübergangs- (T_G) bzw. Schmelztemperaturen (T_S) aromatischer, aromatisch-aliphatischer und aliphatischer Polyamide.^[1]

Bezeichnung	Struktur	T_G [°C]	T_S [°C]
PA 66 (Nylon 66)		50-60	250-260
PA 6T		180	370
PPT (Kevlar)		k.A.	500

Die Synthese des aromatischen Polyamids Kevlar, was aufgrund seiner aromatischen Monomerbausteine auch als Aramid bezeichnet wird, gelingt über eine Polykondensationsreaktion von *p*-Phenylendiamin und Terephthalsäuredichlorid. Durch ein von DUPONT entwickeltes „dry-jet-wet“-Spinnverfahren werden aus einer Lösung von PPT in konzentrierter Schwefelsäure goldgelbe Kevlar-Fasern erhalten (Schema 7).^[1,45]



Schema 7: Synthese des aromatischen Polyamids Kevlar durch eine Polykondensationsreaktion ausgehend von *p*-Phenylendiamin und Terephthalsäuredichlorid.^[45]

Die erhaltenen Aramidfasern zeichnen sich durch hohe Festigkeit, hohe Schlagzähigkeit sowie hohe Bruchdehnung aus, wobei die Wärmebehandlung zu einer weiteren Verbesserung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der Aramidfaser führt.^[1,2,22] Zudem kommen die synthetisch faserbildenden Polymere, welche die Eigenschaften Hitzebeständigkeit und Steifheit vereinen, als verstärkende Materialien für Verbundwerkstoffe oder bei der Produktion von speziellen Textilien, wie schusssichere Westen oder Schnittschutzhandschuhe zum Einsatz.^[1]

Es wird angenommen, dass die Ursache für die hohe Festigkeit zum einen in der dreidimensionalen Ordnung, welche auf π - π -Wechselwirkungen beruht, begründet ist. Zum anderen führt die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich zur Stabilisierung der dreidimensionalen Anordnung (Abb. 5).

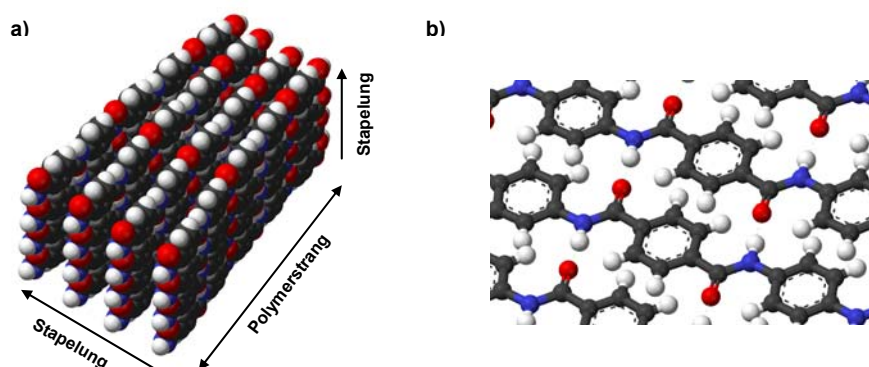


Abbildung 5: Schematische Darstellung der a) dreidimensionalen Schichtbildung sowie b) der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Kevlar-Polymerstränge.^[82]

Hinsichtlich der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von aliphatischen und aromatischen Polyamiden stehen im Rahmen dieser Arbeit neben der Synthese die Untersuchungen der Aminoketone vom MICHLERS Keton Typ im Mittelpunkt. Des Weiteren sind aufgrund der Kombination von aliphatischen und aromatischen Monomerbausteinen interessante Festkörpereigenschaften wie etwa Teilkristallinität zu erwarten.

2.2 Aminoketone

Die systematische Einteilung organischer Verbindungen kann auf verschiedene Weise erfolgen.^[2,22] Die Einteilung nach den enthaltenen Funktionalitäten stellt eine Möglichkeit dar. Demzufolge ist es denkbar, Substanzen welche als funktionelle Einheiten Amino- sowie Carbonylgruppen beinhalten und diese nicht direkt miteinander verknüpft sind, allgemein als *Aminoketone* zu bezeichnen. Verbindungen die eine direkte Verknüpfung der funktionellen Gruppen beinhalten, wie beispielsweise Nylon, werden hingegen als Amide benannt (Abb. 6).

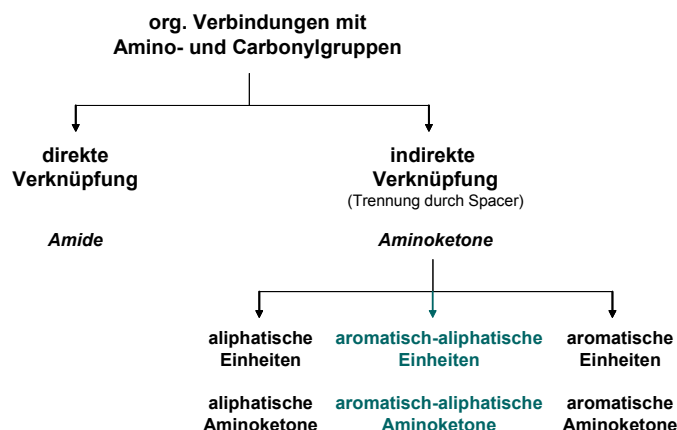


Abbildung 6: Differenzierung von organischen Verbindungen in Amide und Aminoketone im Hinblick auf die Verknüpfung der enthaltenen funktionellen Gruppen (Amino- sowie Carbonylgruppe).

Aus der einfachen Gliederung von Aminoketonen geht hervor, dass aus einer unterschiedlichen Kombination aliphatischer und aromatischer *Spacer*-Einheiten eine große Strukturvielfalt resultiert und somit Verbindungen auf Aminoketonbasis ein hohes Potential in verschiedenen Anwendungsbereichen aufweisen. So finden natürlich vorkommende Aminoketone wie beispielsweise Indigo Verwendung als Farbstoff zum Färben von Textilien.^[83,84] Cathinon als ein weiteres Beispiel natürlich vorkommender Aminoketone ist im Kathstrauch (*Catha edulis*) enthalten und wird aufgrund der halozinogenen Wirkung in die Kategorie der Rausch- und Betäubungsmittel eingeordnet.^[85]

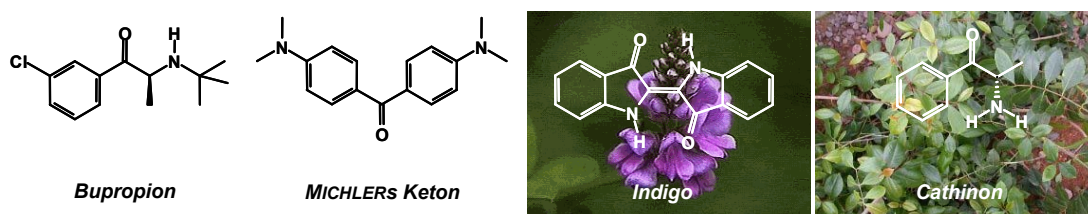


Abbildung 7: Technische und natürlich vorkommende Aminoketone.^[86,87]

Synthetische Aminoketone wie beispielsweise (±)-1-(3-Chlorphenyl)-2-*tert*-butylaminopropan-1-on (*Bupropion*) finden als Antidepressivum bzw. als Arzneistoff zur Behandlung der Nicotinabhängigkeit in der Medizin Anwendung.^[88] Andere synthetische Aminoketone, wie 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (*MICHLERs Keton*),

haben zwar keine technische Anwendung erlangt, trotzdem sind sie für die Bereiche Forschung und Entwicklung von großer Bedeutung.

MICHLERS Keton besitzt aufgrund der enthaltenen Carbonyl- ($-M$ -Substituent) sowie Aminogruppe ($+M$ -Substituent) ein aromatisches *push-pull*- π -Elektronensystem, welches die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften (Solvatochromie) bestimmt. So wird mit steigender Polarität des Lösungsmittels, die aus einer Überlagerung des $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Überganges resultierende längstwellige UV/Vis-Absorptionsbande des MICHLERS Keton stark bathochrom, d. h. zu größeren Wellenlängen, verschoben.^[89–91] Aufgrund dieser ausgeprägten positiven Solvatochromie^[92,93] hat sich MICHLERS Keton als Sondenmolekül zur Ermittlung der Dipolarität/Polarisierbarkeit π^* von komplexen heterogenen Reaktionsmedien, wie Oberflächen, Polymeren oder Reaktionskompositen etabliert.^[94–98] Zudem weist MICHLERS Keton ein ungewöhnliches Lumineszenzverhalten auf. So wird bei der spektroskopischen Untersuchung von MICHLERS Keton in Ethanol bei 77 K mit abnehmender Anregungswellenlänge eine bathochrome Verschiebung der Phosphoreszenz- und Fluoreszenzbande beobachtet.^[99] Dies ist insofern ungewöhnlich, da nach KASHAS^[100] sowohl die Phosphoreszenz als auch die Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge unabhängig sein sollten.

Darüber hinaus basiert die Synthese des bekannten Triphenylmethanfarbstoffes *Kristallviolett* auf der Verwendung von MICHLERS Keton worauf im folgenden Kapitel ausführlicher eingegangen wird.

2.6 Triphenylmethanfarbstoffe

Bereits im Altertum bestand das Bedürfnis des Färbens von Kleidung, wofür viele Naturstoffe pflanzlichen, wie Indigo, aber auch tierischen Ursprungs wie Purpur zum Einsatz kamen.^[101–103] Mit der Entdeckung des ersten synthetischen Farbstoffes Mauvein^[101,104,105] begann eine rege Entwicklung auf dem Gebiet der Farbstoffe. Weitere Farbstoffklassen wie Triphenylmethanfarbstoffe, Azo- sowie Anthrachinonfarbstoffe wurden zugänglich und führten zu einer Erweiterung des Farbspektrums der Textilfärbemittel.

Die Gruppe der **Triphenylmethanfarbstoffe** (TPM-Farbstoffe) umfasst eine Vielzahl an organischen Farbstoffen (Abb. 8), welche als Grundgerüst das „Propeller-Molekül“ Triphenylmethan besitzen.

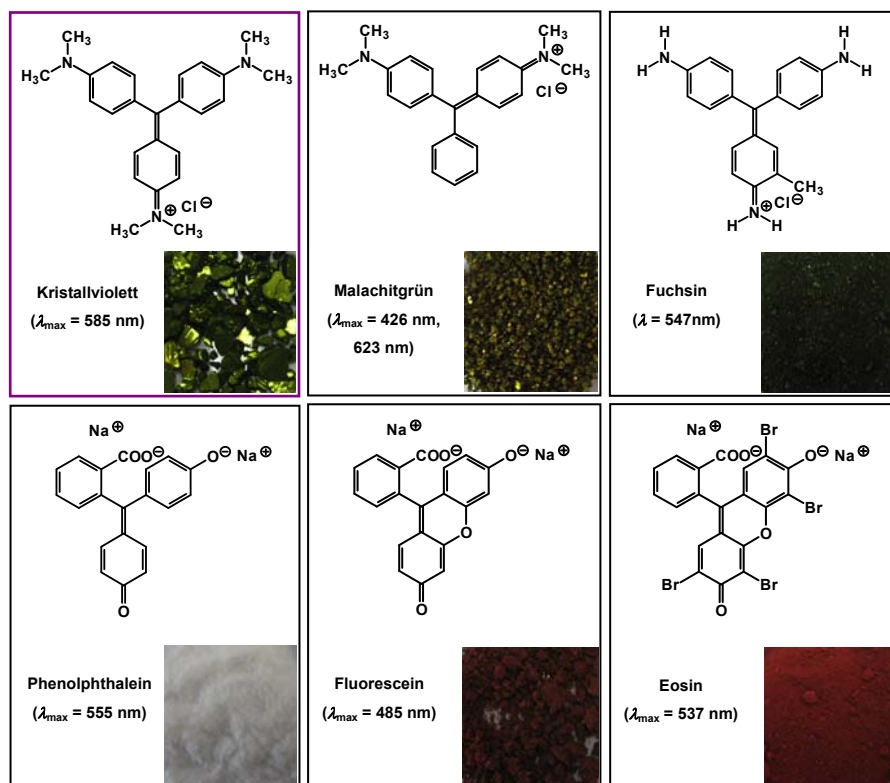


Abbildung 8: Überblick bekannter Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Entwicklung der TPM-Farbstoffe begann mit der Synthese des Farbstoffes *Fuchsin* im Jahr 1858 durch VERGUIN. Er entdeckte durch eine Umsetzung von 4-Aminobenzaldehyd mit Anilin in Gegenwart von Oxidationsmitteln und Eisen(II)-chlorid den Farbstoff, welcher aufgrund seiner roten Farbe nach der Zierpflanze Fuchsie benannt wurde.^[106] Zügig folgten die Entdeckungen der TPM-Farbstoffe *Phenolphthalein* und *Fluorescein*, welche 1871 von A. von BAEYER mittels FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von Phthalsäureanhydrid und Phenol bzw. Resorcin synthetisiert wurden.^[107] Die Variation der Eduktkomponenten lässt eine Vielzahl an TPM-Farbstoffen analog dem Fuchsin wie beispielsweise *Malachitgrün* und *Kristallviolett* zu.^[108,109] Kristallviolett zählt zu den bekanntesten TPM-Farbstoffen, wobei die Synthese des Farbstoffes auf der Kondensation von MICHLERS Keton mit *N,N*-Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphorylchlorid basiert. Der metallisch-grüne Feststoff löst sich in Wasser mit intensiv violetter Farbe, weshalb er zeitweise zum

Färben von Wolle Verwendung fand. Allerdings eignet sich Kristallviolett, wie alle anderen TPM-Farbstoffe, aufgrund der geringen Beständigkeit gegenüber UV-Licht^[110] sowie der nachweislichen Toxizität^[107,111] nur eingeschränkt zum Färben von Textilien. Diese Farbstoffe sind in die Gruppe der funktionellen Farbstoffe^[14] einzuordnen und finden in den vielfältigsten Anwendungsbereichen Verwendung. So fungieren die Farbstoffe Fluorescein bzw. dessen Natriumsalz *Uranin* wegen ihrer ausgeprägten Fluoreszenz als Indikatoren zur visuellen Anzeige von Frostschutzmitteln im Kühlwasser sowie zur Dichtigkeitsprüfung von Tankanlagen. Wegen der biologischen Unbedenklichkeit von Uranin dient der Farbstoff zudem Hydrologen und Hydrogeologen als Tracer zum Verfolgen von Grundwasserströmen und unterirdischen Flussläufen.^[110]

Die Farbstoffe Phenolphthalein und Eosin hingegen haben sich im Bereich der analytischen Chemie als Indikatoren in der Acidimetrie bzw. Alkalimetrie etabliert.^[16] Zudem kommt reduziertes Phenolphthalein im KASTLE-MEYER-Test als Nachweisreagenz von Blutspuren in der Forensik zum Einsatz.^[112]

Die TPM-Farbstoffe Malachitgrün, Fuchsin und Kristallviolett finden Anwendung in der mikroskopischen Färbetechnik. Hier bilden die Farbstoffe den Hauptbestandteil der Gram-Färbung, mit deren Hilfe sich Bakterien grob klassifizieren lassen.^[110] Darüber hinaus zeigen sie ein ausgeprägtes Säure-Base-Verhalten, weshalb sie sich sehr gut zur Anwendung als pH-Indikatoren eignen.^[110] Aufgrund der enthaltenen auxochromen Gruppen weisen diese Farbstoffe einen großen UV/Vis-Absorptionsbereich auf, dessen Abhängigkeit vom pH-Wert in Abb. 9 am Beispiel von Kristallviolett gezeigt wird.^[17,18]

Kristallviolett liegt im stark sauren Milieu als Triktion I vor, welches infolge der Störung des konjugierten Systems gelb-orange erscheint. Die durch Zugabe einer Base erfolgte Deprotonierung bewirkt aufgrund der Resonanzstabilisierung und der maximalen Konjugation zwischen den beiden koplanaren Ringen (Abb. 9, grau) eine bathochrome Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbande. Wird durch erneute Deprotonierung ein weiteres Auxochrom aktiviert, ergibt sich eine intensiv violette Farbe der Lösung (V). Im stark basischen Bereich führt die Anlagerung von Hydroxidionen zur Bildung der entsprechenden farblosen Carbinolbase VI.^[113]

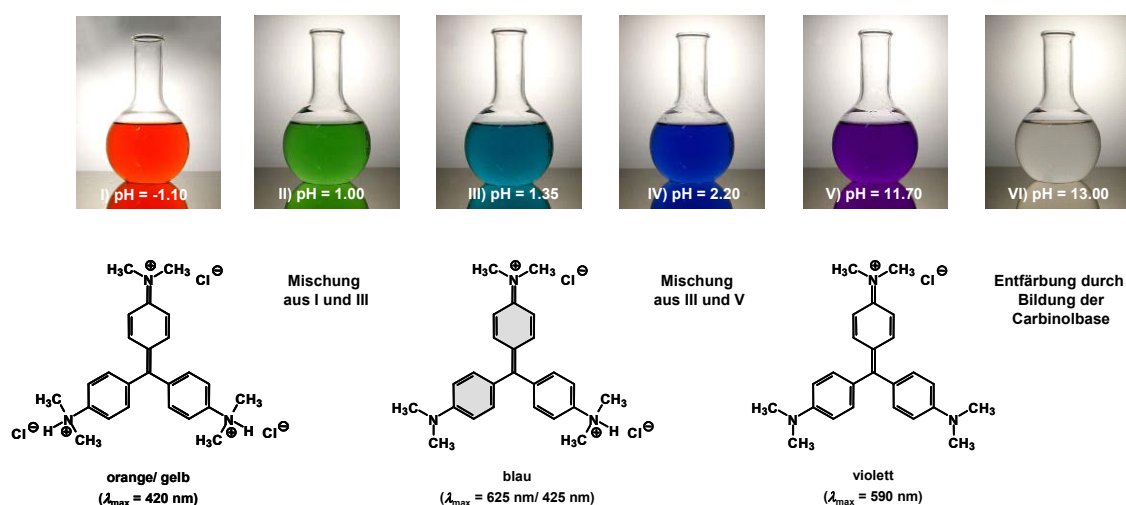


Abbildung 9: Abhängigkeit der UV/Vis-Absorption von Kristallviolett in wässriger Lösung vom pH-Wert.^[17]

Diese Empfindlichkeit des zentralen Carbeniumions gegenüber Nucleophilen wie OH^- , HSO_3^- oder CN^- bildet die Grundlage für die Verwendung von Kristallviolett und Malachitgrün als Tinten-Farbstoffe, deren Entfärbung durch die Anwendung von NaHSO_3 -enthaltenen „Tintenkillern“ erfolgt.^[21] Infolge der ausgeprägten Anionensensitivität erschließt sich ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet der TPM-Farbstoffe als Anionensensoren.

2.7 Anionensensoren

Anionen werden in den Forschungsgebieten der Chemie, der Biologie sowie der Medizin eine bedeutende Rolle zugeordnet.^[114–116] So ist der positive Verlauf von biologischen bzw. physiologischen Prozessen von der Beteiligung anionischer Verbindungen wie zum Beispiel Enzymsubstraten und Cofaktoren abhängig.^[115] Phosphate sind beispielsweise am Aufbau biologisch wichtiger Moleküle wie der *Desoxyribonukleinsäure* (DNS) beteiligt, sind essentiell für den Energiestoffwechsel und übernehmen eine wichtige Funktion beim Aufbau der Knochen.^[116]

Darüber hinaus existieren eine Vielzahl an Systemen, deren Ablauf durch eine Anreicherung von Anionen negative Auswirkungen zur Folge haben wie beispiels-

weise die Eutrophierung von Gewässern^[117] und die Carcinogenese durch Nitrat-metabolite^[118,119]. Anfallende Abwässer bzw. Abfälle einiger Industriezweige wie der Cyanidlaugerei^[120] bzw. der Galvanotechnik^[121] enthalten Cyanide, welche zu einer schwerwiegenden Belastung der Umwelt führen können.^[122]

Umso bedeutender ist die Entwicklung von Rezeptoren, welche Anionen selektiv binden können und diese Anbindung durch ein zum Beispiel elektrochemisches oder optisches Signal anzeigen.^[115,123–125] Aufgrund der vielfältigen Molekülgeometrien der Anionen sowie der Vielzahl an Wechselwirkungsprinzipien werden die Anionenrezeptoren anhand der Art der Wirt-Gast-Wechselwirkung klassifiziert (Abb. 10).^[124] So bildet die von SCHMIDTCHEN *et al.* synthetisierte makrotrizyklische, quartäre Ammoniumwirtverbindung **1** infolge *elektrostatischer Wechselwirkungen* einen starken Komplex mit Iodid. Durch eine Vergrößerung des Hohlraumes ist es zudem möglich voluminösere Anionen wie *p*-Nitrophenolat durch den Rezeptor **2** zu komplexieren.^[126,127]

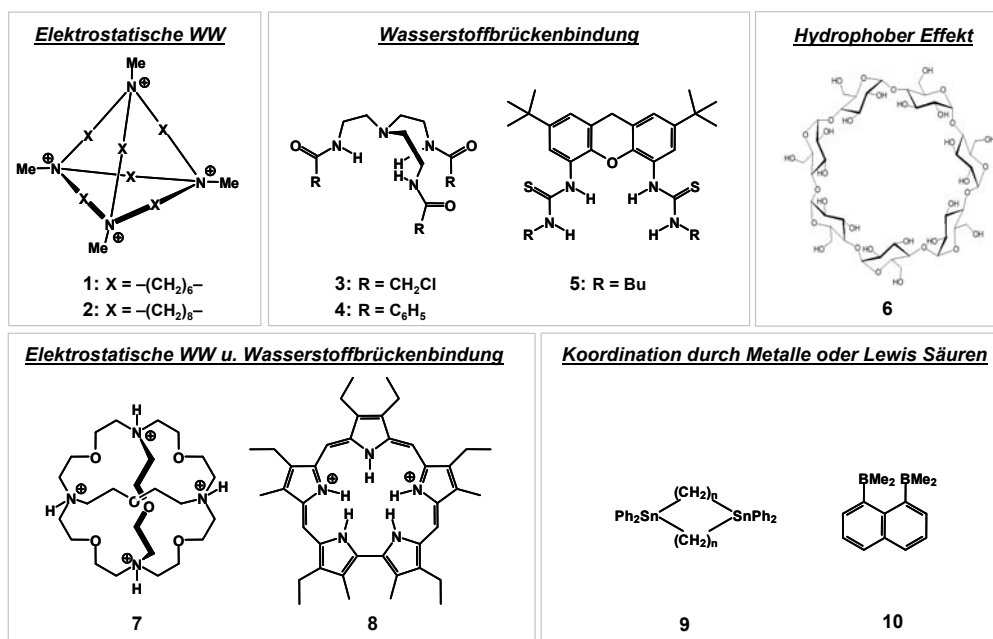


Abbildung 10: Überblick und Klassifizierung von Anionenrezeptoren anhand der Wechselwirkung mit dem Gast (Anion).^[124]

Im Jahre 1993 entwickelten REINHOUDT und Mitarbeiter die azyklischen tripodalen Rezeptoren **3** und **4** auf Amidbasis, deren Anwendung als Anionensensoren auf der Bildung von *Wasserstoffbrückenbindungen* beruht.^[128] Diese Rezeptoren sind bedingt durch ihre C_3 -Symmetrie geeignet tetraedrische Anionen wie Phosphat oder Sulfat zu binden. Auch die Komplexierung des von UMEZAWA *et al.* synthetisierten azyklischen, zangenförmigen Bisthioharnstoff **5** beruht auf diesem Prinzip der Wechselwirkung. Wobei aus einer komplementären Anordnung der Amidgruppen eine Selektivität gegenüber Dihydrogenphosphaten hervorgeht.^[129] Eine Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Rezeptoren dieser Klasse^[130] wurden so konstruiert, dass diese aufgrund der strukturellen Anordnung der NH-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen sensitiv gegenüber kugelförmigen^[131], trigonalplanaren^[132] oder tetraedrischen^[133,134] Anionen reagieren.

Neben der Molekülgeometrie wird auch der Hydrophobie der Anionen bei der Konstruktion selektiver Rezeptoren eine wichtige Rolle zugesprochen. So werden hydrophobe Anionen stärker von hydrophoben Rezeptorgruppen gebunden. INOUE *et al.* untersuchte diesbezüglich den Einschluss von Naphthalinsulfonaten in Wasser durch β -Cyclodextrin (**6**). Da sich der Naphthalinrest im Hohlraum und die anionische Sulfonatgruppe außerhalb des β -Cyclodextrins anordnet, wird die Komplexierung in diesem Fall hauptsächlich auf einen *hydrophoben Effekt* zurückgeführt.^[134]

Sehr effiziente Rezeptoren werden allerdings durch die Kombination von Wechselwirkungsprinzipien zugänglich. Der von LEHN *et al.* beschriebene vierfach protonierte makrotrizyklische Rezeptor **7** bindet Chlorid-Ionen mittels *elektrostatischer Wechselwirkung* sowie über *Wasserstoffbrückenbindungen*. Aufgrund seiner Hohlraumgröße werden Anionen wie Iodid nur schwach gebunden, weshalb der Rezeptor auch als *größenselektiv* bezeichnet werden kann.^[135] Rezeptoren mit protonierten Pyrrol-NH-Gruppen weisen eine extrem hohe Affinität für Anionen auf. So zeigen die Experimente von SESSLER *et al.* dass die Teilprotonierung eines Sapphyrin Makrozyklus (Rezeptor **8**, Abb. 10) Fluorid über 10^3 -mal stärker bindet als Chlorid oder Bromid.^[136] Eine weitere Möglichkeit der Erkennung von Anionen basiert auf der *Koordination an Metalle oder LEWIS-Säuren*. Diesbezüglich wurden viele chelatierende, makrozyklische Rezeptoren für Anionen entwickelt, welche zum Beispiel Bor^[137,138], Quecksilber^[139], Silizium^[140], Germanium^[141] oder Zinn^[142,143] enthalten. Zudem sind TPM-Farbstoffe, wie Kristallviolett, als LEWIS-Säuren befähigt selektiv Cyanide als LEWIS-Basen kovalent zu binden.^[21] Wobei die Bildung der ent-

sprechenden Leukonitrile aufgrund der Störung des konjugativen Systems, eine Abnahme der Absorption im UV/Vis-Absorptionsspektrum hervorruft. TPM-Farbstoffe könnten daher sehr gut als colorimetrische Sensoren zur Cyaniderkennung Verwendung finden.

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthese linearer und zyklischer aromatisch-aliphatischer Aminoketone (AAAK) mittels Polykondensationsreaktion von Difluorbenzophenonen mit sekundären, aliphatischen Diaminen vorgestellt. Das Kapitel 3.1 beschäftigt sich zunächst mit Untersuchungen des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der Polykondensation sowie der Zyklisierung als Konkurrenzreaktion. Dabei steht die Optimierung zur Synthese sowohl einheitlicher linearer als auch zyklischer AAAK im Mittelpunkt der Betrachtung.

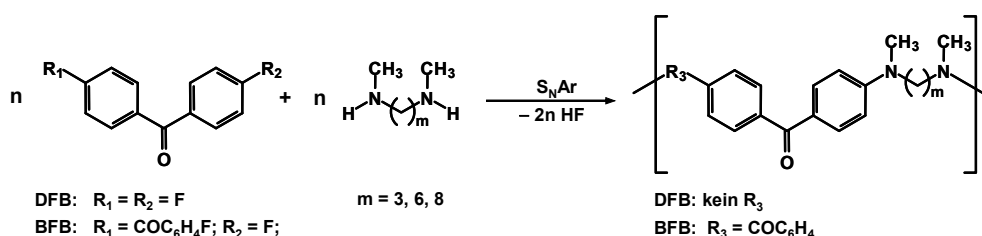
In den Kapiteln 3.2 und 3.3 wird ausführlich auf die Ergebnisse der optimierten Synthese, auf die Charakterisierungen sowie die Funktionalisierungsreaktionen fluorendgruppentragender, oligomerer und zyklischer AAAK eingegangen.

3.1 Lineare, aromatisch-aliphatische Aminoketone

3.1.1 Polykondensationsreaktion aromatischer Ketone mit aliphatischen Diaminen

3.1.1.1 Syntheseplanung und Charakterisierung

Für die Synthesen linearer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone (AAAK) wurde im Rahmen dieser Arbeit die nucleophile aromatische Substitution von aromatischen Ketonen mit sekundären, aliphatischen Diaminen herangezogen (Schema 8).



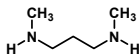
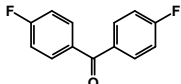
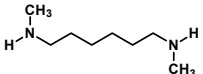
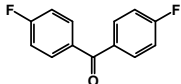
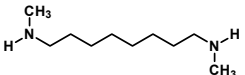
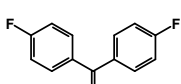
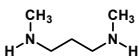
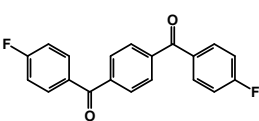
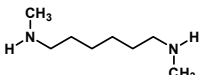
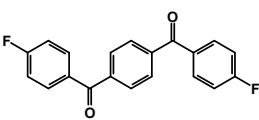
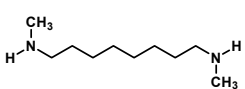
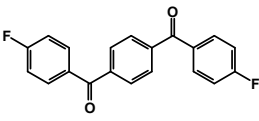
Schema 8: Reaktionsprinzip der Umsetzung aromatischer Ketone mit sekundären, aliphatischen Diaminen via nucleophiler aromatischer Substitution.

Durch die Variation der Monomerbausteine ist nach dem Reaktionsprinzip ein breites Spektrum an AAAK mit differenten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (siehe Kapitel

2.3) zugänglich. Um den Einfluss der aliphatischen Segmente auf die Flexibilität der AAK zu untersuchen, wurden aliphatische Diamine mit unterschiedlicher Kettenlänge ($m = 3, 6, 8$) verwendet. Aufgrund der erhöhten Nucleophilie, im Vergleich zu primären Diaminen, fanden ausschließlich sekundäre, aliphatische Diamine Verwendung. Durch den Einsatz von aliphatischen Diaminen mit Methylsubstituenten sollte zudem eine gute Löslichkeit der AAK in organischen Lösungsmitteln erreicht werden. Die Verwendung von Ketonen höherer Reaktivität sollte zu AAK hoher Molmasse führen. Diesbezüglich wurden die Ketone 4,4'-Difluorbenzophenon (DFB) und 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (BFB) eingesetzt. Zusätzlich lässt die Verwendung von BFB die Untersuchung des Einflusses der Länge des aromatischen Systems auf die Steifigkeit der Zielprodukte zu.

Wie im Kapitel 2.2 ausgeführt, bedingt die geringe Reaktivität von DFB bei der Umsetzung mit sekundären, aliphatischen Diaminen über S_NAr -Reaktionen hohe Reaktionstemperaturen.^[58,59] Infolge dessen und in Anlehnung an die literaturbekannten Umsetzungen von DFB zu Polyaryletherketonen^[144–147] fanden die Synthesen oligomerer bzw. polymerer Aminoketone bei einer Ölbadtemperatur von 180–200 °C statt. Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen von SUHR *et al.* sowie der vergleichsweise hohen Siedetemperatur wurde DMSO als Lösungsmittel gewählt.^[60,61,67] Als Base zum Abfangen des entstehenden Fluorwasserstoffes diente Kaliumcarbonat.^[148,149] Die Polykondensationsreaktionen wurden nach einer Reaktionszeit von 48 h durch langsames Abkühlen auf RT beendet. Durch Ausfällen in Wasser konnten die Produkte als Feststoffe erhalten werden. Die Entfernung nicht umgesetzter Edukte erfolgte mittels konsekutiver Soxhlet-Extraktion mit Wasser und 2-Propanol. Die Bestimmung der Molmassen M_n sowie M_w von **R-DFB3**, **R-DFB6** und **R-DFB8** sowie **R-BFB3**, **R-BFB6** und **R-BFB8** erfolgte durch GPC-Analyse, woraus sich die \overline{DP} -Werte der AAK aus dem Verhältnis von M_n und der Molmasse der jeweiligen Repetiereinheit (M_{Einheit}) berechnen ließen. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der S_NAr -Reaktion von DFB und BFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der Ergebnisse der Polykondensation von sekundären, aliphatischen Diaminen mit DFB oder BFB unter Verwendung von K_2CO_3 als Base und DMSO als Lösungsmittel ($T_R = 200\text{ °C}$, $t_R = 48\text{ h}$).

Nr.	Diamin	Keton	Ausbeute [%]	$T_s^{1)}$ [° C]	M_n [g mol ⁻¹] M_w [g mol ⁻¹] M_w/M_n	M_{Einheit} [g mol ⁻¹] \overline{DP}
R-DFB3			79	146	1700 4600 2.7	280.35 6.1
R-DFB6			75	131	1800 5400 3.2	322.43 5.6
R-DFB8			80	113	1900 4900 2.6	350.48 5.4
R-BFB3			90	136	500 4800 9.6	384.45 1.3
R-BFB6			89	133	3200 10900 3.4	426.53 7.5
R-BFB8			86	156	2300 6200 2.7	454.58 5.1

¹⁾ ... Bestimmung durch DSC-Untersuchung

Zur Charakterisierung der Produkte wurden zunächst NMR-spektroskopische Untersuchungen (^1H , ^{13}C , ^{19}F) herangezogen. Da die NMR-Spektren von **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** starke Ähnlichkeiten aufweisen, wird die Auswertung der NMR-Spektren beispielhaft an der Verbindung **R-DFB6** erläutert. Für die genaue Zuordnung der beobachteten Signale in den ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren wurde die Modellverbindung **M-DFB6** durch die Umsetzung von DFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD) mit einem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{DFB}} : n_{\text{DMHD}} = 2 : 1$ bei 125 °C synthetisiert (Exp. Teil).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **R-DFB6** zeigt, dass die Einführung der NR-Gruppe zu einer Erhöhung der Elektronendichte des angrenzenden Phenylringes führt, wodurch eine Hochfeldverschiebung des Signals der jeweiligen aromatischen H-Atome N in *ortho*-Position von 7.13 ppm zu 6.66 ppm zu verzeichnen ist. Durch den Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **R-DFB6** und **M-DFB6** soll dieser Sachverhalt verdeutlicht werden.

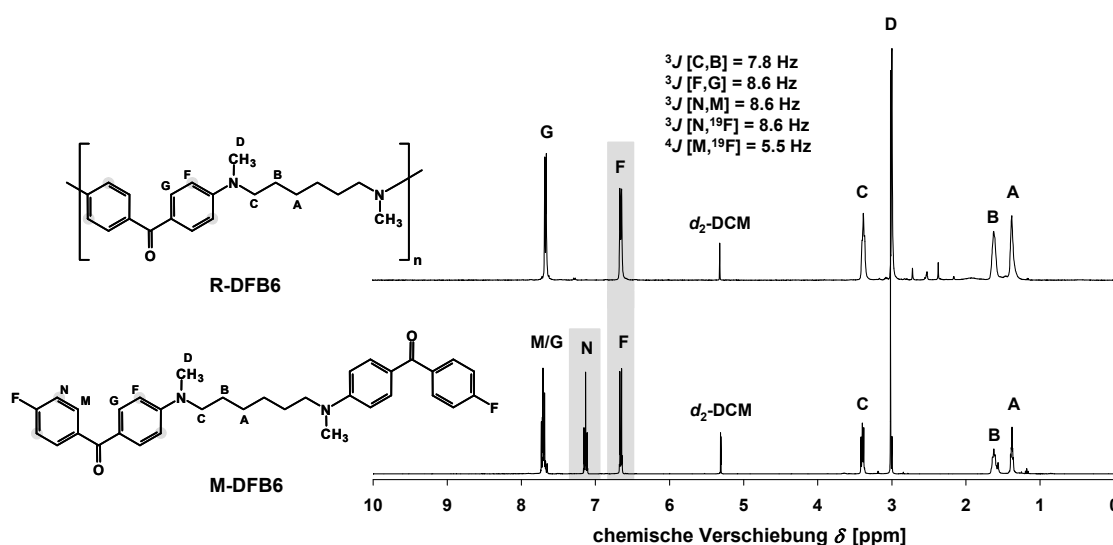


Abbildung 11: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **R-DFB6** und der synthetisierten Modellverbindung **M-DFB6**, aufgenommen in d_2 -DCM.

Das Fehlen des Signals der aromatischen H-Atome N im ^1H -NMR-Spektrum von **R-DFB6** lässt vermuten, dass keine Fluor-Endgruppen vorhanden sind. Dies wird durch die Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums in d_2 -DCM bestätigt. Dementsprechend könnte es sich bei den Produkten **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** um lineare Aminoketone mit Amino-Endgruppen oder um zyklische AAK handeln. Die Zuordnung von Amino-Endgruppen konnte aufgrund der breiten Signale im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich von 1.25–3.46 ppm nicht erfolgen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der AAK **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** treten neben den Kohlenstoffatomsignalen der Repetiereinheit der AAK keine weiteren Signale, welche auf Amino-Endgruppen hinweisen, auf.

Die IR-Spektren der Aminoketone **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** zeigen die C=O-Valenzschwingungsbande im Bereich von $1600\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ mit starker Intensität. Der Vergleich mit Benzophenon (1630 cm^{-1}) und 4-Dimethylaminobenzophenon (1620 cm^{-1}) zeigt, dass die Einführung von +M-Substituenten in *para*-Position eine Verschiebung der Lage der C=O-Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen bewirkt.^[150] Neben der C=O-Schwingung werden die CH-Valenzschwingungsbanden der aromatischen und der aliphatischen CH-Gruppen bei ca. 3050 cm^{-1} und im Bereich von $2930\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ sowie die C=C-Valenzschwingung des aromatischen Ringes bei ca. 1600 cm^{-1} beobachtet.

Eine NH-Valenzschwingungsbande möglicher Amino-Endgruppen tritt in den IR-Spektren der AAK **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** nicht auf.

Des Weiteren erfolgte eine Molmassenbestimmung der Aminoketone **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** mittels GPC-Analyse. Die erhaltenen Ergebnisse (Tab. 3) verdeutlichen, dass die Polykondensation unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel und K_2CO_3 als Base zu AAK mit Molmassen von $M_n = 500\text{--}3200\text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{DP} = 1.3\text{--}7.5$) führt.

Durch die Umsetzung von DFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin (DMPD), *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD) und *N,N'*-Dimethyl-1,8-octandiamin (DMOD) werden AAK mit ähnlichen Polymerisationsgraden mit Werten im Bereich von 5.4–6.1 erhalten. Die GPC-Kurven der AAK **R-DFB3–R-DFB8** zeigen jeweils eine monomodale Verteilung aus denen Polydispersitäten von 2.6–3.2 ermittelt wurden.

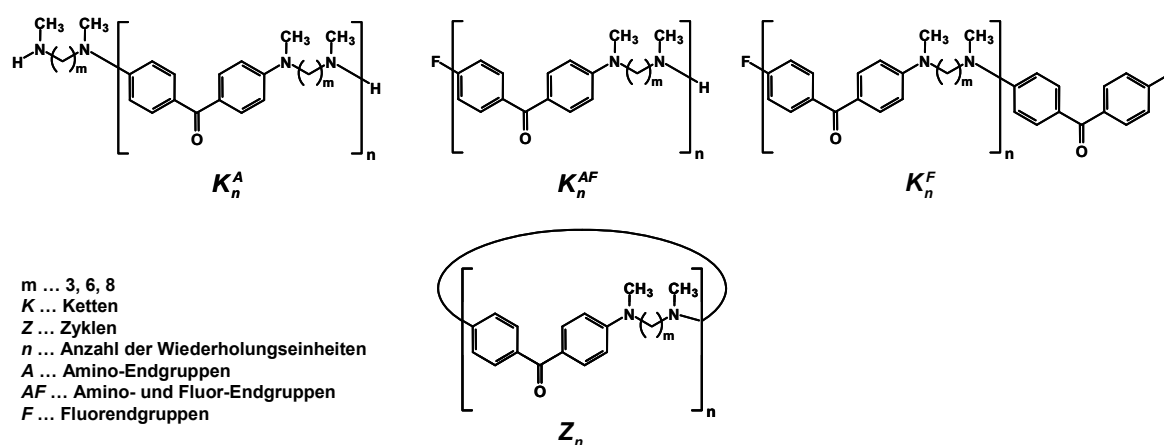
Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der AAK **R-DFB3–R-DFB8** weist auf eine Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der aliphatischen Spacerlänge *m* der verwendeten Diamine hin. **R-DFB3** besitzt, aufgrund der geringen Kettenlänge von *m* = 3, mit $T_S = 146\text{ °C}$ die höchste Schmelztemperatur. Infolge der Vergrößerung des Spacers von *m* = 3 auf *m* = 6 wird eine Zunahme der Flexibilität bewirkt, wodurch eine Abnahme von T_S von 146 °C (**R-DFB3**) auf 131 °C (**R-DFB6**) zu beobachten ist. Bei **R-DFB8** wurde durch eine Erweiterung auf *m* = 8 erwartungsgemäß die geringste Schmelztemperatur mit $T_S = 113.4\text{ °C}$ bestimmt.

Die durch den Einsatz von BFB als aromatisches Monomer erhaltenen AAK **R-BFB3–R-BFB8** weisen, im Vergleich zu den AAK's **R-DFB3–R-DFB8**, starke Unterschiede in den berechneten \overline{DP} -Werten (1.3–7.5) auf. Besonders auffällig ist die mittels GPC bestimmte geringe Molmasse von **R-BFB3** ($M_n = 500\text{ g mol}^{-1}$, $\overline{DP} = 1.3$). Die sehr breite Molekulargewichtsverteilung sowie die bimodale Verteilung führen zur Ermittlung einer sehr hohen Polydispersität von $M_w/M_n = 9.6$. Entsprechend des geringen \overline{DP} -Wertes müsste im Fall linearer Oligomere mit Amino-Endgruppen eine Detektion der Endgruppensignale in den NMR-Spektren erfolgen. Aufgrund der fehlenden Endgruppensignale in den NMR-Spektren von **R-BFB3** liegt die Vermutung nahe, dass ein verstärktes Adsorbieren von **R-BFB3** auf dem Säulenmaterial bei der Molmassenbestimmung mittels GPC zur scheinbaren Ermittlung eines sehr geringen Polymerisationsgrades geführt hat. Aus der Umsetzung von BFB mit DMHD geht das AAK **R-BFB6** mit der höchsten Molmasse

mit $M_n = 3200 \text{ g mol}^{-1}$ und demzufolge dem größten \overline{DP} von 7.5 hervor. Das Oligomer **R-BFB8** weist im Vergleich zu **R-BFB6**, überraschender Weise mit $T_S = 156 \text{ °C}$ eine signifikant größere Schmelztemperatur auf. Entsprechend den Erwartungen müsste **R-BFB8** aufgrund der höheren Flexibilität eine geringere Schmelztemperatur wie **R-BFB6** aufweisen. Es wäre denkbar, dass dies für eine unterschiedliche Produktzusammensetzung (lineare AAK unterschiedlicher Endgruppen, zyklische AAK) von **R-BFB6** und **R-BFB8** spricht.

Des Weiteren wurden Untersuchungen mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie^[151–160] durchgeführt. Diese Methode eignet sich besonders gut für die Ermittlung der Produktzusammensetzung oligomerer und polymerer Substanzen, da die Analytmoleküle die für den Vorgang benötigte Energie lediglich indirekt aufnehmen und deshalb keine bzw. kaum Fragmentierung auftritt.^[156] Zusätzlich kann durch eine Untersuchung mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie die Quantifizierung einer Molekülspezies über die Ermittlung der Peakhöhen erfolgen, wofür die Intensitäten der verschiedenen Molekülionen zusammengefasst werden.^[151,161]

Die erhaltenen Informationen zur Produktzusammensetzung und damit verbunden dem Verlauf der Polykondensation werden am Beispiel der Umsetzung von DFB mit DMHD zu **R-DFB6** erläutert. Für die Auswertung der auftretenden Massenpeaks wurden zunächst die Zielstruktureinheiten von AAK betrachtet (Schema 9).



Schema 9: Bildung möglicher Endgruppen und Struktureinheiten der Aminoketone bei der Polykondensation von DFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen.

Für die Benennung der Strukturelemente wurden die Buchstaben Z für Zyklen und K für Ketten gewählt, welche mit einem Index für die Anzahl der Wiederholungseinheit n versehen wurden. Die Einführung eines zusätzlichen Exponenten bei

linearen AAK (A , AF , F) soll den vorliegenden Strukturtyp der Endgruppen wiedergeben. Für die Auswertung der Spektren wurden lediglich Massenpeaks, welche um die Molmasse der jeweiligen Moleküleinheit wiederholt im Spektrum auftreten und ein Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 3 aufweisen, herangezogen.

Im MALDI-TOF Massenspektrum von **R-DFB6** (Abb. 12) finden sich neben den Massenpeaks linearer (K) Aminoketone auch Peaks zyklischer (Z) Produkte. Allerdings treten die Massenpeaks enthaltener Zyklen mit $n = 2$ (Z_2) bis $n = 6$ (Z_6) mit hoher Intensität im Spektrum auf. Demzufolge bilden diese, entgegen den Erwartungen, den Hauptanteil des Produktes **R-DFB6**. Die Massenpeaks der entsprechenden linearen Aminoketone mit Amino-Endgruppen (K_2^A bis K_7^A) sind hingegen von geringerer Intensität. Lineare Aminoketone mit Fluor-Endgruppen (K_n^{AF}, K_n^F) sind im Produkt **R-DFB6** nicht enthalten, worauf auch die Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen hindeuten.

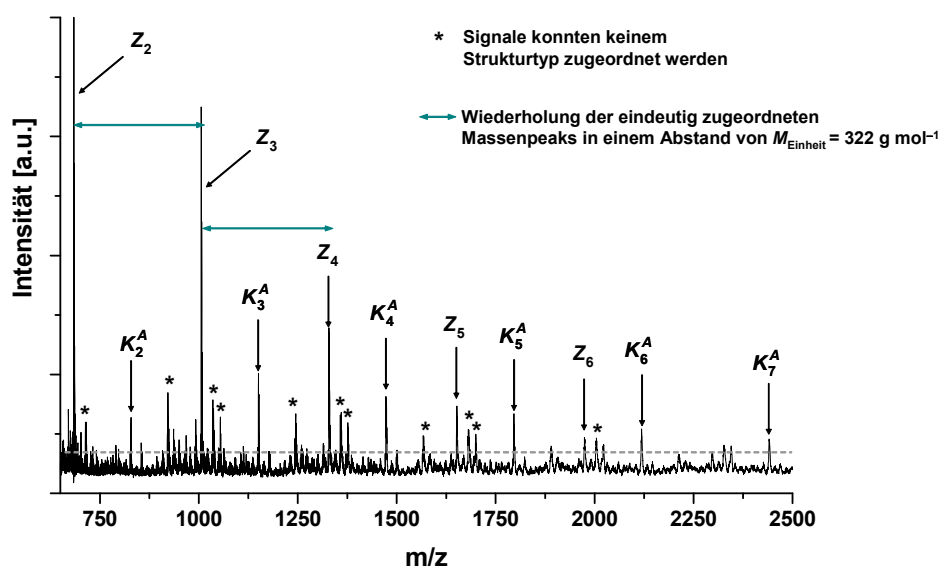
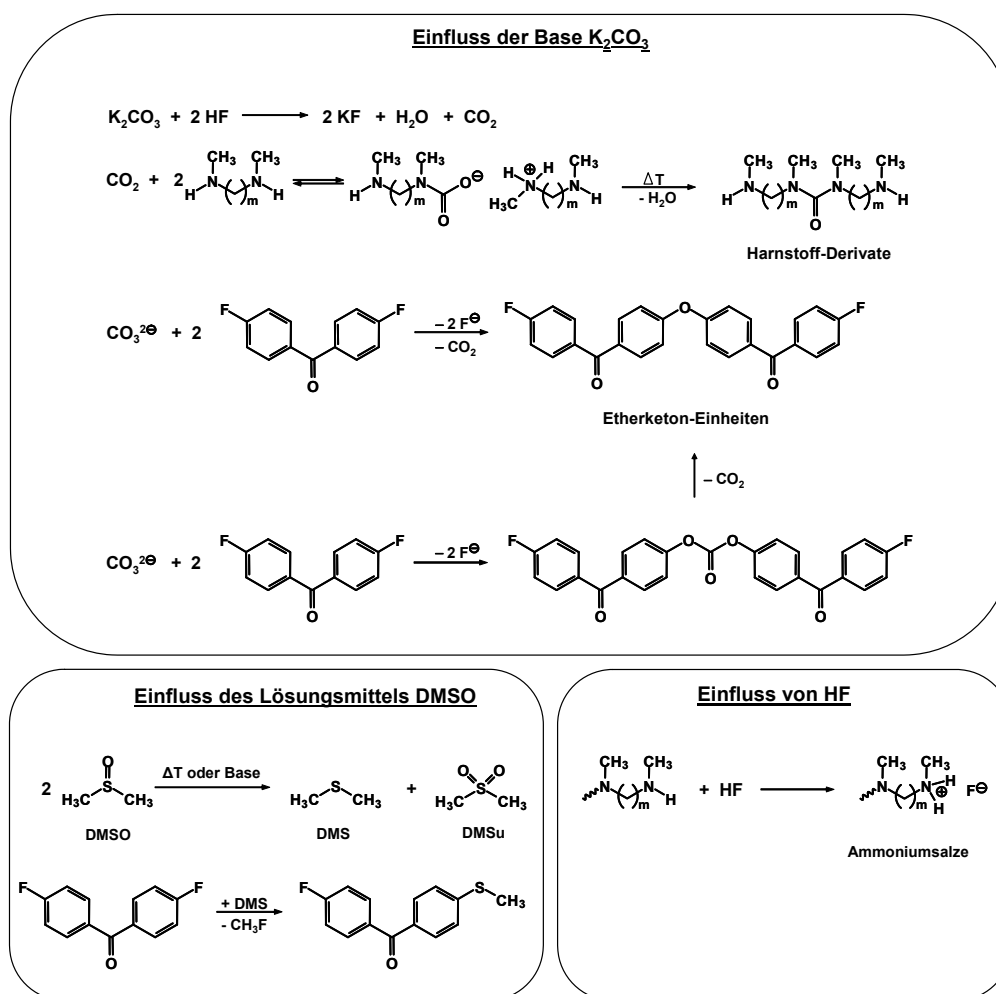


Abbildung 12: MALDI-TOF Massenspektrum des aus der Umsetzung von DFB und DMHD resultierenden AAK **R-DFB6** mit entsprechender Strukturzuordnung.

Die Vielzahl weiterer Massenpeaks (*), welche sich um die Moleküleinheit ($M_{\text{Einheit}} = 322 \text{ g mol}^{-1}$) wiederholen, zeigen, dass Nebenreaktionen während der Polykondensation abgelaufen sind.

Der während der Reaktion entstehende Fluorwasserstoff wird mit Hilfe der Base K_2CO_3 abgefangen, wodurch Kaliumfluorid, Kohlendioxid und Wasser entstehen. Das Kohlendioxid könnte dann mit den enthaltenen Diaminen bei hohen Reaktionstemperaturen zu harnstoffähnlichen Strukturen reagieren, wodurch die Äquivalenz

der funktionellen Gruppen bzw. die Einheitlichkeit der Kettenstruktur gestört wird (Schema 10).^[54] Zudem könnten aufgrund der hohen Basizität der aliphatischen Diamine diese mit unumgesetztem HF reagieren, wobei die gebildeten Ammoniumsalze keine nucleophilen Eigenschaften mehr besitzen und somit die Bildung hochmolekularer Polymere eingeschränkt wird. Außerdem muss in Betracht gezogen werden, dass die verwendete Base K_2CO_3 auch selbst als Reagenz fungieren könnte, was zum Einbau von Ethergruppen führen würde (Schema 10).^[162]



Schema 10: Mögliche Nebenreaktionen bei der Polykondensation von DFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base.

Des Weiteren liegt die Vermutung nahe, dass die thermische Behandlung von DMSO eine Disproportionierung zu Dimethylsulfid und Dimethylsulfon bewirkt, welche ebenfalls befähigt sind nucleophile Reaktionen mit DFB einzugehen (Schema 10).^[163] Daher wurde die Umsetzung von DFB in DMSO bei 200 °C und einer Reaktionszeit von 48 h sowohl ohne als auch mit Zugabe von K_2CO_3 als Base untersucht. Es

konnte festgestellt werden, dass bei alleiniger Einwirkung von hohen Reaktionstemperaturen keine Disproportionierung von DMSO stattfindet. Erst das Zufügen von K_2CO_3 zur Reaktionsmischung DFB/DMSO hat anhand 1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine Umsetzung bewirkt (Abb. 14). Um Hinweise zu einer möglicherweise stattgefundenen Reaktion von DFB mit S-Nucleophilen zu erhalten, wurde eine Modellverbindung synthetisiert. Dafür wurde die Reaktion von DFB mit dem S-Nucleophilen Mercaptoessigsäuremethylester ausgewählt (**M-DFB-MESMEa**). Im 1H -NMR-Spektrum des aus dem Reaktionsgemisch DFB/DMSO/ K_2CO_3 erhaltenen Feststoffes finden sich zum einen Signale der aromatischen H-Atome N und M von DFB im Bereich von 7.14–7.20 ppm und 7.80–7.85 ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J = 8.6$ Hz und $^4J = 5.5$ Hz. Zum anderen werden Signale aromatischer H-Atome bei 7.67–7.77 ppm mit $J = 8.6$ Hz beobachtet. Der Vergleich der 1H -NMR-Spektren des erhaltenen Feststoffes mit denen von DFB und **M-DFB-MESMEa** in Abb. 13 verdeutlicht, dass die aromatischen H-Atome in *ortho*-Position durch die Reaktion mit S-Nucleophilen einen Shift zu tieferem Feld erfahren.

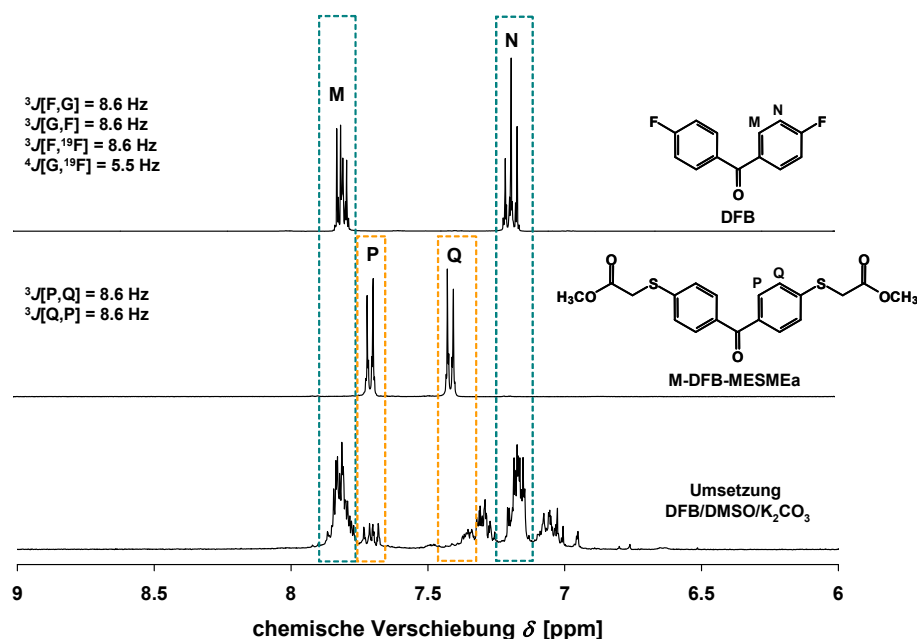


Abbildung 13: 1H -NMR-Spektrum des aus der Umsetzung von DFB in DMSO mit K_2CO_3 als Base erhaltenen Feststoffes im Vergleich zu den 1H -NMR-Spektren von DFB und **M-DFB-MESMEa**, aufgenommen in d_2 -DCM.

Demzufolge könnten diese Signale für eine mögliche Umsetzung von DFB mit S-Nucleophilen im Reaktionsgemisch DFB/DMSO/ K_2CO_3 sprechen. Die auftretenden

Signale aromatischer H-Atome im Bereich von 6.98–7.11 ppm und 7.25–7.33 ppm im ^1H -NMR-Spektrum lassen vermuten, dass weitere Nebenreaktionen bei der Umsetzung von DFB/DMSO/ K_2CO_3 stattgefunden haben.

Somit lässt sich festhalten, dass die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel in Kombination mit K_2CO_3 als Base zu Nebenprodukten führt. Allerdings wird angenommen, dass den beobachteten Nebenreaktionen durch die Zugabe sekundärer, aliphatischer Diamine zum Reaktionssystem DFB/DMSO/ K_2CO_3 nur eine untergeordnete Rolle zukommt. Ferner wird vermutet, dass bevorzugt eine Reaktion von HF oder CO_2 mit den enthaltenen Diaminen stattfindet. Die Vielzahl möglicher Nebenreaktionen bei der Polykondensation von DFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen erschwerte eine exakte Zuordnung der zusätzlich auftretenden Massenpeaks (*).

Für quantitative Aussagen über die Produktzusammensetzung der AAK **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8**, wurden die Peakhöhen der Molekülionen der jeweiligen Molekülspezies (K_n^A , K_n^{AF} , K_n^F , Z_n) zusammengefasst. Die auftretenden Peaks, welche keiner dieser Struktureinheit zugeordnet werden konnten, wurden als mögliche Nebenprodukte (NP) bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt. Einen Überblick der erhaltenen Ergebnisse der Auswertung der MALDI-TOF Massenspektren von **R-DFB3–R-DFB8** und **R-BFB3–R-BFB8** liefert Abb. 14.

Aus Abb. 14A geht ein Einfluss der aliphatischen Spacerlänge m der verwendeten Diamine auf die Produktzusammensetzung von **R-DFB3–R-DFB8** hervor. So wird eine Abnahme der Anteile zyklischer AAK mit Verlängerung von $m = 3$ auf $m = 8$ beobachtet. Durch die Verlängerung von m ist auch eine Erhöhung der Anteile linearer AAK mit Amino-Endgruppen (K_n^A) zu verzeichnen. Dies liegt womöglich in der einhergehenden Erhöhung der Flexibilität der Oligomerketten begründet. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Möglichkeit der Knäulung der Oligomerketten in Lösung, bedingt durch die Erhöhung der Flexibilität, sich erschwerend auf die Zyklisierung auswirkt. Bei der Verwendung von BFB als aromatische Monomerkomponente ist ebenfalls eine Abnahme der Anteile zyklischer AAK mit Verlängerung von m zu beobachten (Abb. 14B). Zudem wird auch in diesem Fall bei **R-BFB8** der größte Anteil linearer Aminoketone mit Amino-Endgruppen detektiert. Im Gegensatz zu **R-DFB3–R-DFB8** enthalten die AAK **R-BFB3–R-BFB8** Anteile linearer Aminoketone mit Fluor-Endgruppen (K_n^F), wobei keine Abhängigkeit der

Anteile von m zu verzeichnen ist. Zusätzlich finden sich sowohl bei **R-DFB3–R-DFB8** als auch bei **R-BFB3–R-BFB8** Massenpeaks möglicher Nebenprodukte.

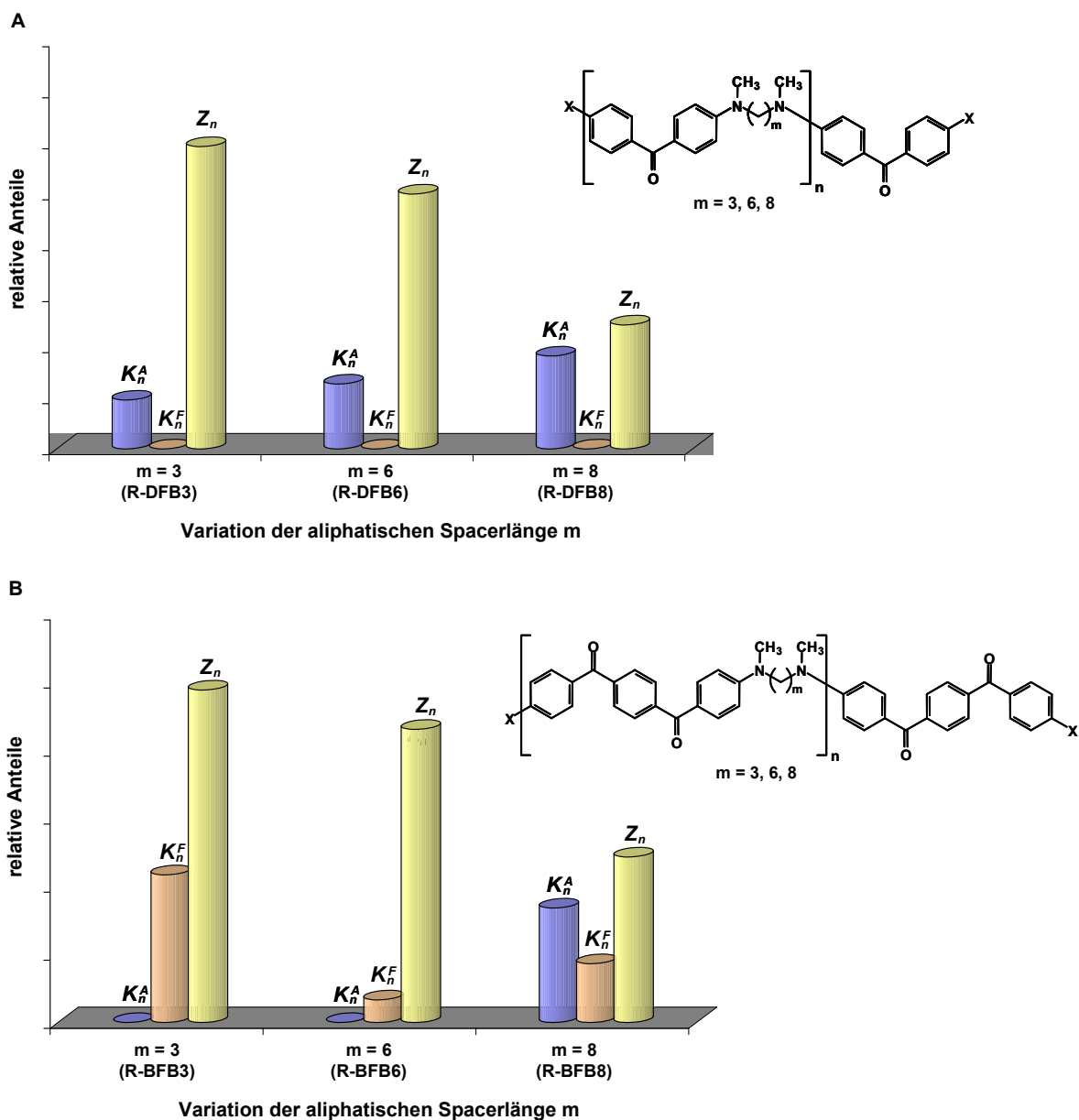


Abbildung 14: Überblick der Anteile der Struktureinheiten K_n^A , K_n^F und Z_n der bei der Polykondensation von sekundären, aliphatischen Diaminen mit **A:** DFB und **B:** BFB erhaltenen AAK bei der Lösungspolykondensation.

Aufgrund der Zyklisierung als Konkurrenzreaktion und der ablaufenden Nebenreaktionen mit dem verwendeten Lösungsmittel sowie der Base, wurden Versuche zur Trennung des Gemisches zyklischer und linearer AAK (**R-DFB6**) mittels Flashchromatographie und präparativer HPLC durchgeführt. Allerdings verliefen diese aufgrund vorliegender geringer Polaritätsdifferenzen sowie der hohen Vielzahl an enthaltenen Strukturelementen nicht erfolgreich. Deshalb stand die Reaktions-

optimierung der Synthese einheitlicher linearer oder zyklischer Aminoketone vom MICHLERS Keton Typ im Mittelpunkt dieser Arbeit.

3.1.1.2 Optimierung der Synthese aromatisch-aliphatischer Aminoketone

3.1.1.2.1 Variation des Lösungsmittels und der Base

Um die Polykondensation zur Synthese einheitlicher linearer oder zyklischer AAK zu optimieren, wurden das Lösungsmittel und die Base variiert. Aufgrund der benötigten hohen Reaktionstemperaturen kamen für die S_NAr -Reaktion von DFB mit DMHD hochsiedende polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO), *N*-Cyclohexyl-2-pyrrolidon (CHP) und Tetrahydrothiophen-1,1-oxid (Sulfolan) zum Einsatz. Als Base wurde neben Kaliumcarbonat auch Cäsiumfluorid^[164,165] verwendet. Einen Überblick über die Ergebnisse der durchgeführten Experimente gibt Tab. 4.

Die S_NAr -Reaktion von DFB mit DMHD in DMSO, CHP und Sulfolan unter Verwendung von K_2CO_3 führt zu AAK mit Molmassen von $M_n = 1100\text{--}2200\text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{DP} = 3.4\text{--}6.8$). Dabei wird beim Einsatz von CHP als Lösungsmittel, im Vergleich zu DMSO (**R-DFB6**), eine signifikant geringere Polydispersität erhalten. Die GPC-Analyse von **R-DFB6b** liefert eine Verringerung der Molmasse sowie eine Erhöhung der Polydispersität im Vergleich zu **R-DFB6**.

Tabelle 4: Überblick der Ergebnisse zur Umsetzung von DFB mit DMHD via S_NAr -Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln unter Verwendung von K_2CO_3 oder CsF als Base ($T_R = 200\text{ °C}$, $t_R = 48\text{ h}$).

Nr.	LM	Base	$n_{LM} : n_{Keton}$	Ausbeute [%]	$T_s^{1)}$ [° C]	M_n [g mol ⁻¹] M_w [g mol ⁻¹] M_w/M_n	$M_{Einheit}$ [g mol ⁻¹] \overline{DP}
R-DFB6	DMSO	K_2CO_3	21 : 1	75	131	1800 5400 3.2	322.43 5.6
R-DFB6a	CHP	K_2CO_3	21 : 1	22	102	2200 3500 1.6	322.43 6.8
R-DFB6b	Sulfolan	K_2CO_3	21 : 1	74	133	1100 6000 5.5	322.43 3.4
R-DFB6c	DMSO	CsF	21 : 1	86	136	500 3600 7.2	322.43 1.6

¹⁾ ... Bestimmung durch DSC

Das ^1H -NMR-Spektrum von **R-DFB6a** (Abb. 15) zeigt neben den Signalen der H-Atome der Wiederholungseinheit Signale der aromatischen H-Atome in *ortho*- und *meta*-Position zum Fluorsubstituenten bei 7.13 ppm und im Bereich von 7.62–7.76 ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J = 8.6\text{ Hz}$ und $^4J = 5.5\text{ Hz}$. Somit wird deutlich, dass im AAK **R-DFB6a** Oligomere mit Fluor-Endgruppen enthalten sind. Das Verhältnis der Integralintensitäten der Signale F (I_F) und N (I_N) liefert einen \overline{DP} -Wert von 3, welcher signifikant geringer als der durch GPC-Analyse ermittelte Polymerisationsgrad ist. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass der mittels GPC bestimmte Polymerisationsgrad von 6.8 fehlerbehaftet ist.

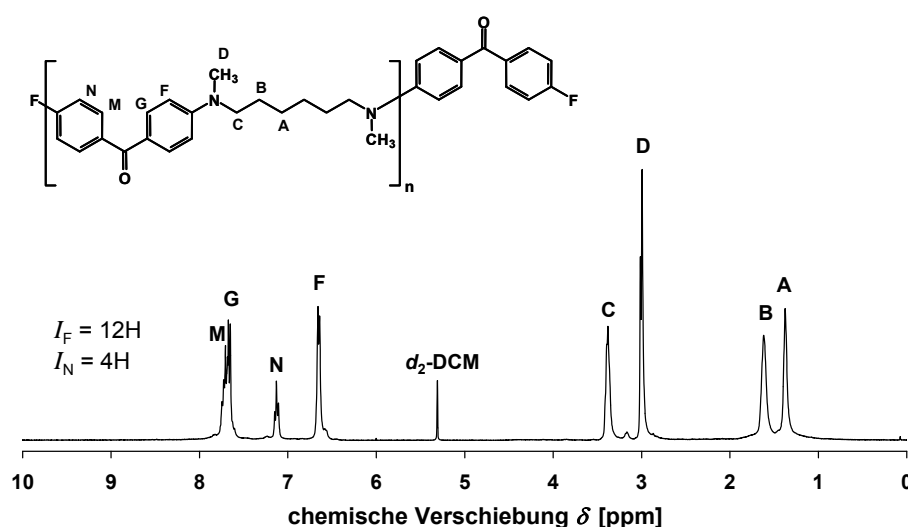


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum von **R-DFB6a** aufgenommen in $d_2\text{-DCM}$.

Um weitere Hinweise zur Produktzusammensetzung der Verbindungen **R-DFB6–R-DFB6c** zu erhalten, wurde die MALDI-TOF Massenspektrometrie herangezogen. Die Ermittlung der relativen Anteile der jeweiligen Strukturtypen K_n^A , K_n^{AF} , K_n^F und Z_n liefert hierzu quantitative Aussagen (Abb. 16).

Im Massenspektrum von **R-DFB6a** sind vor allem Massenpeaks linearer Aminoketone zu beobachten, wobei die intensitätsstärksten Peaks, entsprechend den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, fluorendgruppentragenden Oligomeren ($K_2^F - K_6^F$) zugeordnet werden können. Im Gegensatz zur ermittelten Produktzusammensetzung von **R-DFB6** enthält **R-DFB6a** nur sehr geringe Anteile zyklischer Aminoketone (Z_2 und Z_3). Oligomere mit Amino-Endgruppen (K_n^A) werden im Spektrum von **R-DFB6a** nicht beobachtet. Zudem finden sich weitere Massenpeaks im Spektrum, die auf die Bildung von Nebenprodukten hindeuten.

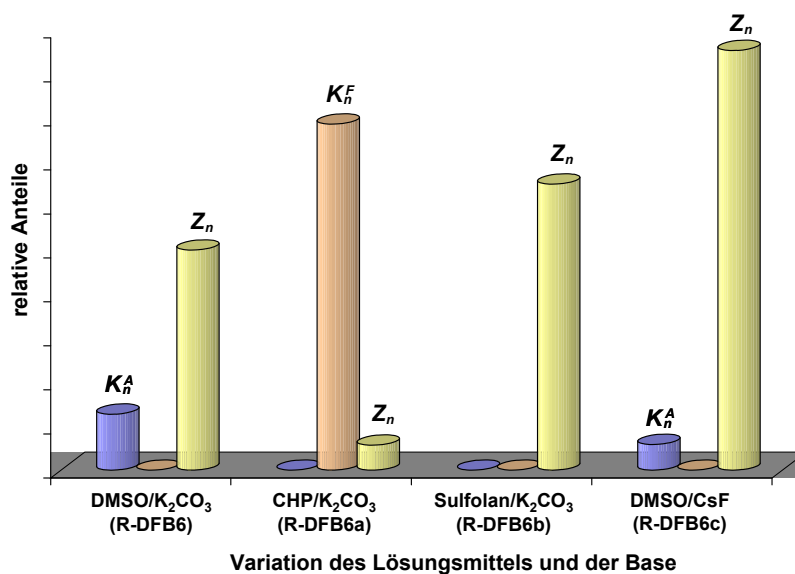


Abbildung 16: Überblick der ermittelten relativen Anteile der Struktureinheiten K_n^A , K_n^F und Z_n für die AAK **R-DFB6–R-DFB6c**.

Das Massenspektrum von **R-DFB6b** zeigt, dass die S_NAr -Reaktion unter der Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel vorwiegend zu zyklischen Aminoketonen führt. Auch im Spektrum von **R-DFB6b** treten zusätzliche Massenpeaks auf, wobei diese keinem der Strukturtypen K_n^A , K_n^{AF} , K_n^F und Z_n zugeordnet werden konnten.

Da die Zugabe von K_2CO_3 als Base zum Reaktionssystem DFB/DMSO im Verlauf der Polykondensation zur Bildung von Nebenprodukten (Abb. 14) führt, wurde die Umsetzung von DFB mit DMHD in DMSO unter der Verwendung von CsF als Base näher untersucht. Die Ergebnisse der GPC-Analyse der Verbindungen **R-DFB6** und **R-DFB6c** verdeutlichen, dass unter Verwendung von CsF als Base Oligomere mit einer sehr geringeren Molmasse von $M_n = 500 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten werden.

Im 1H -NMR-Spektrum von **R-DFB6c** werden keine Signale aromatischer H-Atome von Fluorbenzophenon-Endgruppen beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass zyklische und/oder lineare Aminoketone mit Amino-Endgruppen enthalten sind. Aus dem MALDI-TOF Massenspektrum der Substanz **R-DFB6c** wird ersichtlich, dass der Anteil zyklischer Aminoketone (Z) mit Ringgrößen von $n = 2-7$ dominiert. Die Massenpeaks zyklischer Aminoketone mit $n = 2$ ($M = 644 \text{ g mol}^{-1}$) treten am intensivitätsstärksten auf. Zudem finden sich Massenpeaks geringer Intensität linearer Aminoketone mit Amino-Endgruppen ($K_3^A - K_5^A$). Das Auftreten weiterer intensitätsschwacher Massenpeaks, welche keinem bisher erwähnten Strukturtyp entspre-

chen, könnte ebenfalls auf Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel hindeuten, wobei diese im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden.

Somit kann festgehalten werden, dass die S_NAr -Reaktion von DFB mit DMHD in DMSO, CHP oder Sulfolan unter der Verwendung von K_2CO_3 als Base zu Aminoketonen unterschiedlichen Strukturtyps führt. Diesbezüglich wird vermutet, dass bei der Umsetzung in CHP bevorzugt Nebenreaktionen der Base und/oder HF mit dem enthaltenen Diamin ablaufen. Dadurch wird die Äquivalenz der funktionellen Gruppen beeinträchtigt, was sich begünstigend auf die Bildung von Oligomeren mit Fluor-Endgruppen mit niedriger Molmasse auswirkt.

Bei der S_NAr -Reaktion in DMSO unter Verwendung von CsF als Base wird eine ähnliche Produktzusammensetzung, wie beim Einsatz von K_2CO_3 als Base, gefunden. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass die Zyklisierung sowohl beim Einsatz von K_2CO_3 als auch CsF stark begünstigt ist. Die Tatsache, dass keine Oligomere mit Fluor-Endgruppen enthalten sind, könnte zum einen für eine verringerte Beteiligung des Diamins an Nebenreaktionen sprechen. Zum anderen könnte die Reaktion von DFB bzw. fluorendgruppentragenden Oligomeren mit S-Nucleophilen resultierend aus DMSO in Betracht gezogen werden.

Da bei der S_NAr -Reaktion in Sulfolan keine linearen Oligomere gebildet werden, scheint die Zyklisierungsreaktion auch in diesem Lösungsmittel stark begünstigt zu sein.

Es gehen zwar Hinweise für die Bildung von Nebenprodukten aus den MALDI-TOF Massenspektren der Aminoketone **R-DFB6–R-DFB6c** hervor, allerdings war eine strukturelle Zuordnung dieser auftretenden Massenpeaks nicht möglich.

3.1.1.2.2 Variation des Stoffmengenverhältnisses $n_{DMSO} : n_{DFB}$

Die Ergebnisse der Umsetzung von DFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen unter der Verwendung von DMSO als Lösungsmittel und K_2CO_3 als Base haben gezeigt, dass eine Zyklisierung als Konkurrenzreaktion stattfindet. Zusätzlich treten Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel sowie der Base auf. Um die Bildung zyklischer Aminoketone eingehend zu studieren, wurde das Stoffmengenverhältnis

$n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$ variiert. Es wird erwartet, dass eine Erhöhung der Verdünnung zu einer Abnahme der Anteile linearer Aminoketone mit Amino-Endgruppen führt. Im Gegensatz dazu lässt eine Erhöhung der Konzentration eine Abnahme der Anteile zyklischer Aminoketone erwarten. Einen Überblick der Ergebnisse der durchgeführten Experimente gibt Tab. 5.

Tabelle 5: Überblick der Ergebnisse der Umsetzung von DFB mit DMHD unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel und K_2CO_3 als Base mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen von $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$ ($T_R = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $t_R = 48\text{ h}$).

Nr.	Keton	$n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$	Ausbeute [%]	$T_s^{1)}$ [° C]	M_n [g mol ⁻¹]	M_{Einheit} [g mol ⁻¹]
					M_w [g mol ⁻¹] M_w/M_n	\overline{DP}
R-DFB6d	DFB	0 : 1	25	125	3600	322.43
					6400	11.2
					1.8	
R-DFB6e	DFB	3 : 1	60	129	1600	322.43
					3800	5.0
					2.4	
R-DFB6f	DFB	9 : 1	70	127	1200	322.43
					5800	3.7
					4.8	
R-DFB6g	DFB	15 : 1	68	127	3100	322.43
					6600	9.6
					2.1	
R-DFB6	DFB	21 : 1	75	131	1800	322.43
					5400	5.6
					3.2	
R-DFB6h	DFB	30 : 1	94	124	2200	322.43
					3500	6.8
					1.6	

¹⁾ ... Bestimmung durch DSC-Untersuchung

Die unter Variation des Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$ erhaltenen AAK **R-DFB6d–R-DFB6h** wurden ebenfalls mittels MALDI-TOF Massenspektroskopie untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verringerung der Konzentration der Monomere von $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}} = 21 : 1$ auf $30 : 1$ ebenfalls zu einem Gemisch zyklischer und linearer Aminoketone mit Amino-Endgruppen führt (Abb. 17), wobei eine Zunahme der Anteile zyklischer Aminoketone zu verzeichnen ist. Entgegen den Erwartungen ist ein hoher Anteil linearen Aminoketonen in **R-DFB6h** enthalten. Des Weiteren wurde eine Zunahme der Intensität der Massenpeaks, welche auf mögliche Nebenprodukte hindeuten, festgestellt. Demzufolge wurde keine weitere Verringerung der Konzentration vorgenommen.

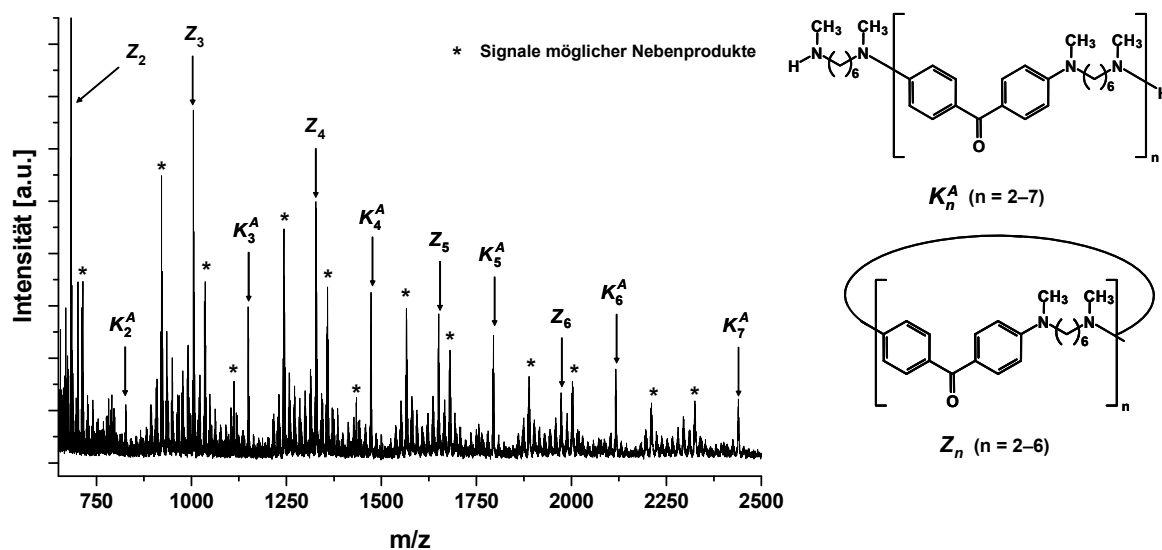


Abbildung 17: MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes **R-DFB6h** und die Zuordnung der Massenpeaks linearer und zyklischer Aminoketone.

Der Vergleich der ermittelten relativen Anteile der jeweiligen Strukturtypen K_n^A und Z_n in Abb. 18 zeigt, dass die sukzessive Erhöhung des Stoffmengenanteils von DFB mit $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}} = 21 : 1$ (**R-DFB6**) auf $15 : 1$ (**R-DFB6g**), $9 : 1$ (**R-DFB6f**) und $3 : 1$ (**R-DFB6e**) zum einen entsprechend den Erwartungen zu einer Abnahme des Anteils zyklischer Aminoketone (Z_n) führt. Zum anderen kann durch den Vergleich der MALDI-TOF Massenspektren der Verbindungen **R-DFB6e**, **R-DFB6g** und **R-DFB6** eine Zunahme des Anteils linearer Aminoketone mit Amino-Endgruppen (K_n^A) beobachtet werden. Die Verwendung von 3 Äquivalenten DMSO als Lösungsmittel (**R-DFB6e**) führt, entgegen den Erwartungen, bereits zur Bildung eines Gemisches zyklischer und linearer Aminoketone (Abb. 18). Zudem werden in den Massenspektren der AAK **R-DFB6e–R-DFB6h** eine Vielzahl an Massenpeaks detektiert, welche keiner der Struktureinheiten K_n^A , K_n^{AF} , K_n^F , Z_n zugeordnet werden konnten. Diese Massenpeaks treten in den Massenspektren der AAK **R-DFB6f** und **R-DFB6g** sogar intensitätsstärker als die Massenpeaks der regulären Struktureinheiten K_n^A und Z_n auf.

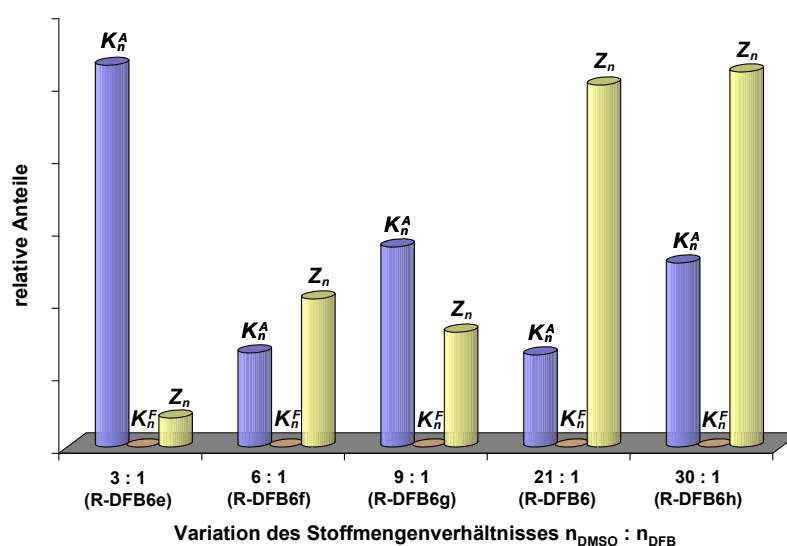


Abbildung 18: Überblick der relativen Anteile der Struktureinheiten der AAK erhalten durch Variation des Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$. Zur Ermittlung der relativen Anteile wurden die Höhen der im MALDI-TOF Massenspektrum detektierten Massenpeaks aller Molekülonen der jeweiligen Strukturelemente zusammengefasst.

Des Weiteren kann der Abb. 18 entnommen werden, dass die Summe der Anteile detektierter zyklischer und linearer Aminoketone mit Amino-Endgruppen bei **R-DFB6f** und **R-DFB6g** im Vergleich zu denen von **R-DFB6**, **R-DFB6e** und **R-DFB6h** sehr gering sind. Dies könnte zum einen an dem Auftreten der intensitätsstärkeren Massenpeaks möglicher Nebenprodukte liegen. Zum anderen könnten Probleme bei der Ionisation dafür verantwortlich sein. Lineare Aminoketone mit Fluor-Endgruppen (K_n^F) wurden bei den AAK **R-DFB6e–R-DFB6h** nicht detektiert.

Da die Erhöhung der Konzentration der Monomere zu einer starken Verringerung der Anteile zyklischer Aminoketone geführt hat, wurde die Schmelzpolykondensation von DFB mit DMHD unter der Verwendung von K_2CO_3 als Base näher untersucht (siehe Tab. 5).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **R-DFB6d** zeigt neben den Signalen der H-Atome der Wiederholungseinheit auch Signale der H-Atome von Fluorbenzophenon-Endgruppen bei 7.10–7.17 ppm. Die Auswertung der Integralverhältnisse führt zu einem Polymerisationsgrad von 10, welcher im Fehlerbereich eine sehr gut Übereinstimmung mit dem durch GPC-Analyse bestimmten \overline{DP} -Wert zeigt.

Im Gegensatz zu den AAK **R-DFB6e–R-DFB6h** werden im MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes **R-DFB6d** lediglich Massenpeaks linearer Aminoketone mit

Fluor-Endgruppen vom Strukturtyp K_n^F beobachtet (Abb. 19). Zudem finden sich Massenpeaks (*), welche weder zyklischen noch linearen Aminoketonen der Struktureinheit K_n^A oder K_n^{AF} zugeordnet werden können. Diese Massenpeaks weisen eine Molmasse von $K_n^F + 10 \text{ g mol}^{-1}$ auf und sind nicht Bestandteil des Isotopenmusters von K_n^F . Es liegt die Vermutung nahe, dass diese Massenpeaks entweder Nebenprodukten zu zusprechen sind oder eine Reihe von Reaktionen, welche bei der Untersuchung mittels der MALDI-TOF Massenspektrometrie auftreten können, wie Dehydratisierung, Anlagerung oder Abspaltung von Salzen, für das Auftreten der Massenpeaks verantwortlich sind.^[151]

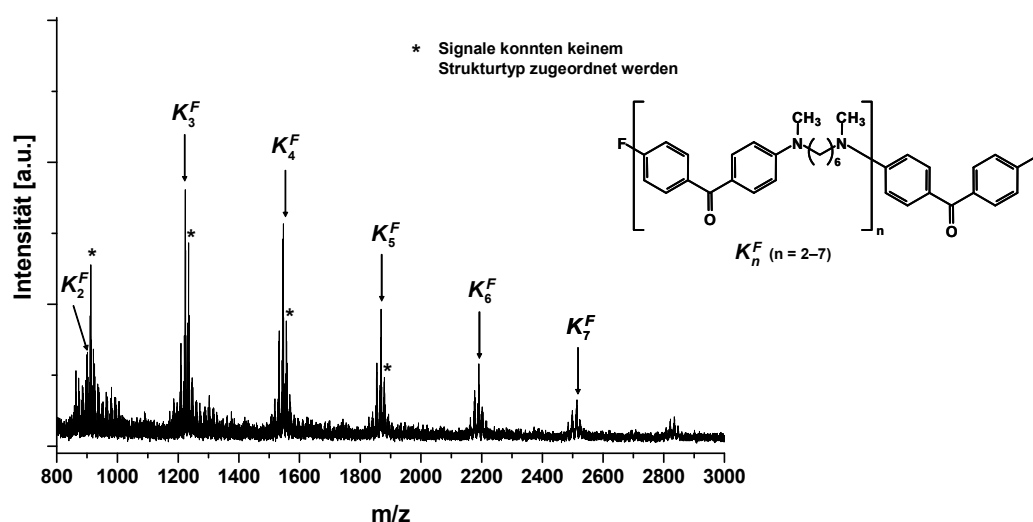


Abbildung 19: MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes **R-DFB6d** mit entsprechender Strukturzuordnung.

Im Gegensatz zu den Aminoketonen **R-DFB6** und **R-DFB6e–R-DFB6h** hat die Verbindung **R-DFB6d** mit $M_n = 3600 \text{ g mol}^{-1}$ die höchste Molmasse (Tab. 6). Die signifikant geringere Molmasse aus dem MALDI-TOF Massenspektrum von **R-DFB6d** wird auf eine erschwerte Ionisation höhermolekularer Aminoketone zurückgeführt. Da **R-DFB6d** nur Fluoroligomere enthält, scheint die Umsetzung in Substanz zur Synthese einheitlicher linearer Aminoketone am besten geeignet zu sein.

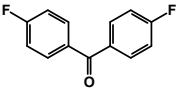
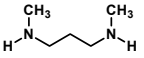
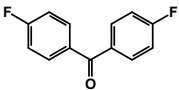
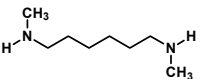
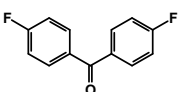
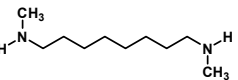
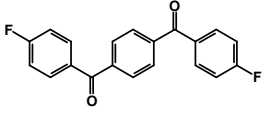
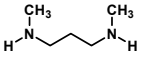
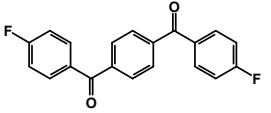
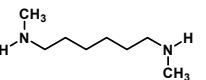
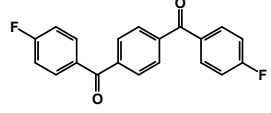
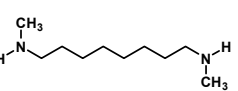
Aufgrund der zusätzlich auftretenden Massenpeaks (*) im Spektrum von **R-DFB6d** wurde die Schmelzpolykondensation von DFB mit DMHD, analog zu AAK **R-DFB6d** mit CsF als Base näher untersucht. Auf die erhaltenen Ergebnisse wird im folgenden Kapitel 3.1.2 ausführlich eingegangen.

3.1.2 Fluorendgruppentragende lineare Oligoaminoketone

3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung

Die Ergebnisse der vorangegangenen Experimente zeigen, dass lediglich durch eine Schmelzpolykondensation von DFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen lineare Oligomere erhalten werden. Für die Synthese defektfreier linearer Aminoketone erweist sich jedoch die Verwendung von K_2CO_3 als Base aufgrund der möglichen Bildung störender Kettenglieder als ungeeignet. Demzufolge wurde die Schmelzpolykondensation analog der Synthesevorschrift von **R-DFB6d** (Tab. 5) unter Verwendung von CsF als Base zur Synthese defektfreier linearer Aminoketone herangezogen. Einen Überblick über die synthetisierten Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** liefert Tab. 6.

Tabelle 6: Übersicht der Ergebnisse der S_NAr Reaktion in Substanz von DFB und BFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen unter Verwendung von CsF als Base ($T_R = 200\text{ °C}$, $t_R = 48\text{ h}$).

Bezeichnung des Oligomers	eingesetztes Keton	eingesetztes Diamin	Ausbeute ¹⁾ [%]	M_n [g/ mol ⁻¹] M_w [g/ mol ⁻¹] M_w/M_n	M_{Einheit} [g mol ⁻¹] \overline{DP}
O-DFB3			62	1800 4600 2.5	280.35 5.6
O-DFB6			69	2700 7500 2.8	322.43 7.7
O-DFB8			58	2200 7000 3.3	350.48 5.7
O-BFB3			68	5100 20400 4.0	384.45 12.4
O-BFB6			59	7400 22300 3.0	426.53 16.6
O-BFB8			17	5800 22300 3.8	454.58 12.1

¹⁾ ... bezogen auf eingesetztes Keton und unter Verwendung der Molmasse der Wiederholungseinheit

Für die Bestimmung der Produktzusammensetzung der erhaltenen Oligomere erfolgten Untersuchungen mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie. Abb. 20 zeigt das Massenspektrum des Oligomers **O-DFB6**, an dem beispielhaft die Zuordnung der Massenpeaks erläutert werden soll. Der Hauptanteil wird durch die Massenpeaks hoher Intensität wiedergegeben und besteht, entsprechend den Erwartungen, aus linearen Aminoketonen mit Fluor-Endgruppen (K_n^F). Des Weiteren können die zusätzlich detektierten intensitätsschwachen Peaks CsF-komplexierten Aminoketonen vom K_n^{F+} Strukturtyp zugeordnet werden. Die Bildung zyklischer AAK wird nicht beobachtet. Somit wird deutlich, dass die S_NAr -Reaktion bei der Verwendung von DFB und BFB mit allen drei eingesetzten Diaminen zu einheitlichen linearen Aminoketonen (**O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8**) führt.

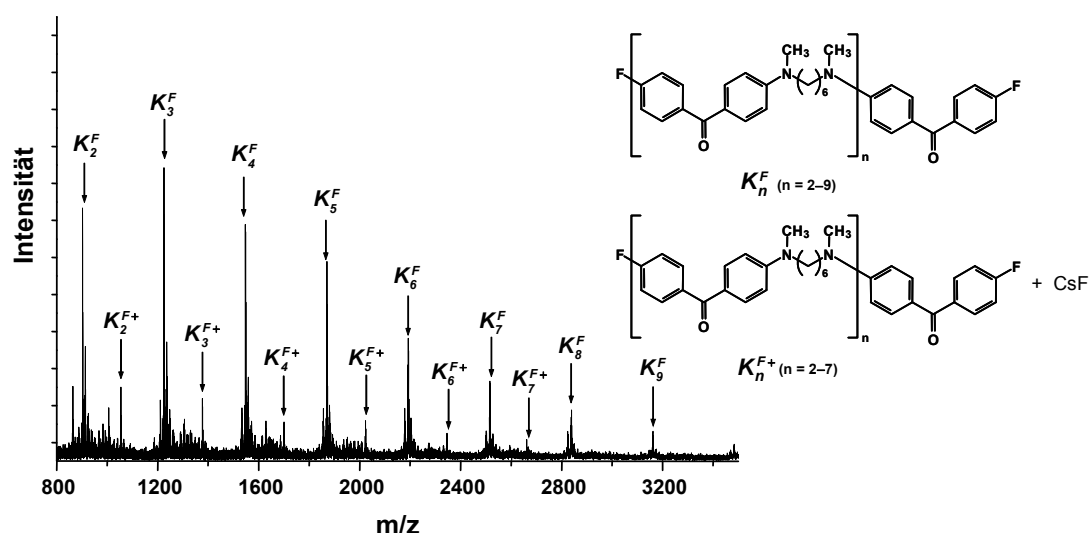


Abbildung 20: MALDI-TOF Massenspektrum von Oligomer **O-DFB6** und die entsprechende Strukturzuordnung der auftretenden Massenpeaks.

Die Untersuchung der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** mittels GPC zeigen, dass durch die Synthese in Substanz oligomere Aminoketone mit einer Molmasse von $M_n = 1800\text{--}2700\text{ g mol}^{-1}$ erhalten wurden (Tab. 6). Aufgrund der im Vergleich zu DFB erhöhten Reaktivität von BFB resultieren Oligomere mit höheren Molmassen von $M_n = 5100\text{--}7400\text{ g mol}^{-1}$.

Die geringe Molmasse der erhaltenen AAK **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** lässt sich einerseits auf die Synthesedurchführung zurückführen. Im Verlauf der Reaktion in Substanz erfolgt eine Zunahme der Viskosität, wodurch eine kontinuierliche Durchmischung der Reaktionsschmelze erschwert wird. Demzufolge

könnte die Bildung hochmolekularer Aminoketone unterbunden werden. Andererseits ist es denkbar, dass durch die Verwendung von CsF als Base bedingte hohe Fluoridkonzentration zu Kettenabbrüchen führt, was sich in höheren Polydispersitäten der erhaltenen Oligomere **O-DFB3–O-DFB8**, im Vergleich zur Verbindung **R-DFB6d** (Tab. 5), widerspiegelt.^[166]

Entsprechend den niedrigen Molmassen der synthetisierten Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** werden in den ^1H -NMR-Spektren Signale der aromatischen H-Atome in *ortho*- und *meta*-Position zum Fluoratom bei 7.13 ppm und 7.70 ppm mit ^1H , ^{19}F -Kopplungen von $^3J_{\text{H}^{19}\text{F}} = 8.6 \text{ Hz}$ und $^4J_{\text{H}^{19}\text{F}} = 5.5 \text{ Hz}$ beobachtet. Das Vorhandensein von Fluor-Endgruppen wird zudem durch das Auftreten des Signals im ^{19}F -NMR-Spektrum im Bereich von -110.1 ppm bis -109.9 ppm bestätigt. Infolge der auftretenden Kopplung erscheint dieses als Multiplett im Spektrum. Neben den Signalen der aromatischen H-Atome der Endgruppen finden sich im ^1H -NMR-Spektrum Signale der aliphatischen H-Atome im Bereich von 1.30–3.42 ppm sowie Signale der aromatischen Wasserstoffatome der Wiederholungseinheit bei 6.64 ppm und 7.66 ppm. Dieser Sachverhalt wird anhand der in Abb. 21 gezeigten ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren des Oligomers **O-DFB6** beispielhaft verdeutlicht.

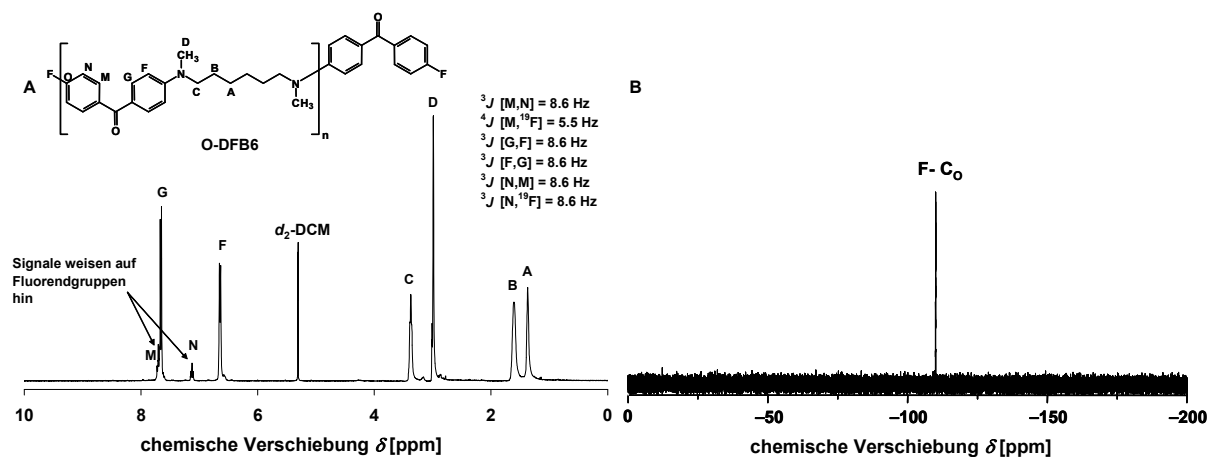


Abbildung 21: A: ^1H -NMR- und B: ^{19}F -NMR-Spektrum von Oligomer **O-DFB6** aufgenommen in $d_2\text{-DCM}$. Die Aufnahme des ^{19}F -NMR-Spektrums von **O-DFB6** in $d_2\text{-DCM}$ erfolgte unter Verwendung von CFCl_3 als Standard.

Für die Bestimmung der Polymerisationsgrade \overline{DP} der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** wurden zum einen die Integralintensitäten der Signale F (I_{F}) und N (I_{N}) im ^1H -NMR-Spektrum nach Gl. 2 ausgewertet. Um vergleichende

Aussagen treffen zu können, erfolgte die Berechnung von \overline{DP} zum anderen durch das mittels GPC-Analyse bestimmte Zahlenmittel M_n nach Gl. 3.^[167]

$$\overline{DP} = \frac{I_F}{I_N} \quad [\text{Gl. 2}] \quad \overline{DP} = \frac{M_n - M_{EG}}{M_{\text{Einheit}}} \quad [\text{Gl. 3}]$$

\overline{DP} ... Polymerisationsgrad

I_F ... Integralintensität des Signals der aromatischen H-Atome F

I_N ... Integralintensität des Signals der aromatischen H-Atome N

M_n ... Zahlenmittel bestimmt durch GPC [g mol^{-1}]

M_{EG} ... Molmasse der Endgruppe (Oligomere **O-DFB3–O-DFB8**: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_2\text{O} = 218.19 \text{ g mol}^{-1}$,
Oligomere **O-BFB3–O-BFB8**: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2 = 322.29 \text{ g mol}^{-1}$)

M_{Einheit} ... mittlere Molmasse der Wiederholungseinheit der Oligomere [g mol^{-1}]

Aufgrund der geringen Signalintensität der aromatischen H-Atome N werden aus der Ermittlung der Integralhöhen nach Gl. 2 geringfügig größere Polymerisationsgrade der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** erhalten. Bei **O-BFB3** konnte kein Polymerisationsgrad mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. In Tab. 7 wurden die durch ^1H -NMR-Endgruppenanalyse bestimmten \overline{DP} -Werte angegeben, die im Fehlerbereich gute Übereinstimmungen der mittels GPC bestimmten Polymerisationsgrade zeigen.

Tabelle 7: Übersicht der nach Gl. 2 und Gl. 3 berechneten Polymerisationsgrade der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8**.

Oligomer	M_n [g mol^{-1}]	M_w/M_n	$\overline{DP}^{2)}$ (GPC)	$\overline{DP}^{1)}$ (^1H -NMR)
O-DFB3	1800	2.5	5.6	8.1
O-DFB6	2700	2.8	7.7	9.4
O-DFB8	2200	3.3	5.7	8.4
O-BFB3	5100	4.0	12.4	-
O-BFB6	7400	3.0	16.6	18.6
O-BFB8	5800	3.8	12.0	14.9

¹⁾ ... berechnet nach Gl. 2

²⁾ ... berechnet nach Gl. 3

Zudem wurde die Elementzusammensetzung des Oligomers **O-DFB6** mittels Elementaranalyse ermittelt. Aus den in der Tab. 8 angegebenen prozentualen C/H/N-Anteilen geht hervor, dass bei einer angenommenen Kettenlänge von $n = 8$ (Tab. 8) die resultierenden C/H/N-Anteile geringfügig größer sind als die mittels Elementaranalyse bestimmten Werte. Dies könnte auf die nachgewiesenen Anteile an CsF-komplexierten Oligomerketten zurückgeführt werden (Abb. 21).

Tabelle 8: Überblick der ermittelten und berechneten Elementzusammensetzung von Oligomer **O-DFB6**.

	Elementzusammensetzung [%]			
	C	H	N	C/N
ermittelt	76.98	7.62	7.98	9.65
berechnet für $n = 8$	77.70	7.78	8.01	9.70

Die thermischen Eigenschaften der oligomeren Aminoketone **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** wurden mittels DSC und TGA untersucht. Für die Ermittlung der Glasübergangstemperaturen war die Anwendung zyklischer Messungen mittels DSC erforderlich. Im Rahmen dieser zyklischen Messungen wurden die Oligomere zunächst in einem Temperaturbereich von -100 – 300 °C mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} erwärmt (1. Aufheizen). Die aus der ersten Heizphase resultierende DSC-Kurve liefert die Schmelztemperatur des Oligomers. Der ersten Aufheizstufe folgt eine Abkühlphase, wobei die Temperatur von 300 °C mit einer Kühlrate von -10 K min^{-1} sukzessiv auf -100 °C gesenkt wird. Die erhaltenen Kurven der Abkühlphase der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** verdeutlichen, dass diese unter den vorherrschenden Bedingungen nicht rekristallisieren. Durch ein erneutes Aufheizen wurden demzufolge die Glasübergangstemperaturen der amorphen Oligomere bestimmt (2. Aufheizen). Ein DSC-Thermogramm am Beispiel von Oligomer **O-DFB6** zeigt Abb. 22.

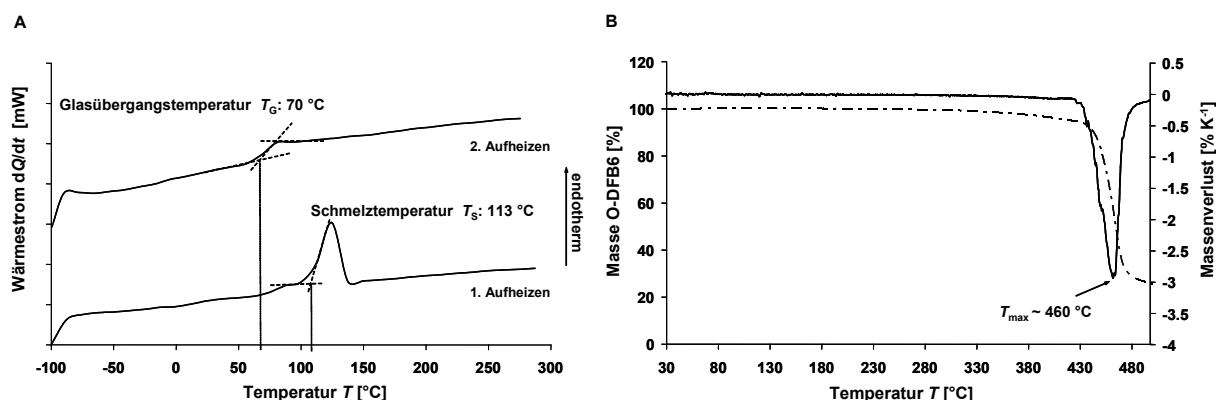


Abbildung 22: A: DSC-Thermogramm von Oligomer **O-DFB6** zur Ermittlung der Glasübergangs- und Schmelztemperatur; Heizrate 10 K min⁻¹, N₂-Strom: 50 mL min⁻¹. B: TGA-Thermogramm zur Ermittlung der Temperaturstabilität; Heizrate 10 K min⁻¹, He-Strom: 70 mL min⁻¹.

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen von **O-DFB3** mit $T_G = 101$ °C, von **O-DFB6** mit $T_G = 70$ °C und von **O-DFB8** mit $T_G = 50$ °C verdeutlichen, dass aus einer kurzen aliphatischen Spacerlänge eine hohe Steifigkeit der Oligomerketten resultiert. Eine Verlängerung der aliphatischen Spacer-Einheit führt, analog der Polyamide im Kapitel 2.1, zu einer Erhöhung der Flexibilität der Oligomerketten und somit zu einer Absenkung der T_G -Werte (Abb. 23).

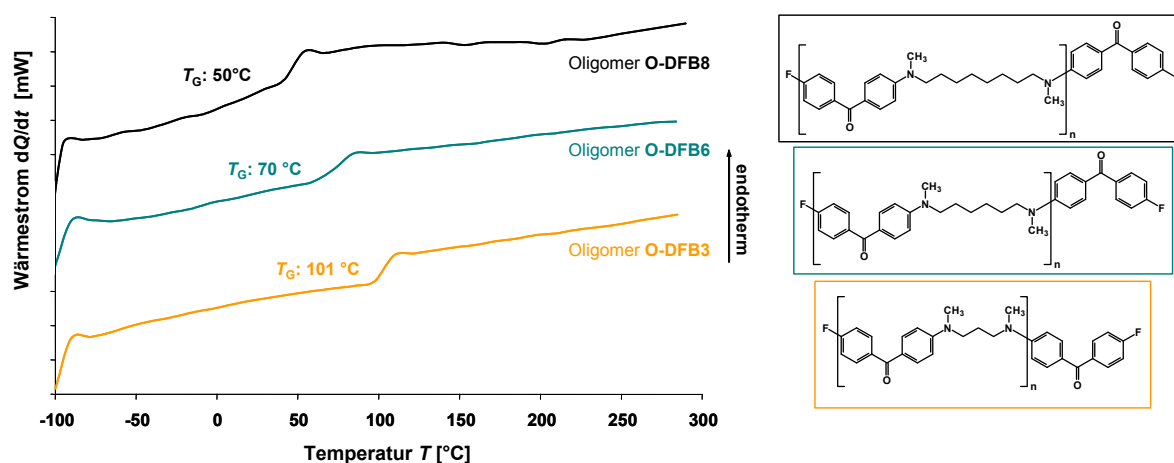


Abbildung 23: DSC-Kurven der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** zur Ermittlung der Glasübergangstemperaturen.

Die beobachtete Erhöhung der Glasübergangstemperatur von **O-BFB8** mit $T_G = 82\text{ °C}$, im Vergleich zu **O-DFB8** ($T_G = 50\text{ °C}$), könnte zum einen auf den signifikant höheren Polymerisationsgrad von **O-BFB8** zurückgeführt werden. Zum anderen könnte ebenfalls die Vergrößerung des aromatischen Strukturelementes von **O-BFB8** und der damit verbundenen höheren Steifigkeit in Betracht gezogen werden. Einen weiteren wichtigen Punkt bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens stellt die Bestimmung der thermischen Stabilität der Oligomere dar. Aus dem Thermogramm in Abb. 22B des Oligomers **O-DFB6** geht hervor, dass die Zersetzung bei etwa 425 °C beginnt. Nach dem Einsetzen der Zersetzung des Oligomers bei 425 °C bis zu einer Temperatur von 460 °C ist ein Masseverlust von 74% zu verzeichnen. Infolge der während der Zersetzung zu beobachteten Sublimation der Zersetzungsprodukte erfolgte die Bestimmung von T_Z der Oligomere **O-DFB3–8** und **O-BFB3–8** schließlich durch DSC-Messungen (Tab. 9).

Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse der thermischen Analyse (DSC).

Verbindung	T_G [°C]	T_s [°C]	T_Z [°C]	K [%]
O-DFB3	101	127	404	2
O-DFB6	70	113	425	25
O-DFB8	50	88	371	14
O-BFB3	141	-	420	-
O-BFB6	101	-	442	-
O-BFB8	82	163	388	28

Die ermittelten Zersetzungstemperaturen lassen eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Oligomere von der jeweils vorliegenden aliphatischen Kettelänge erkennen. Demzufolge weist das Oligomer **O-DFB3** aufgrund der vorliegenden Rigidität mit $T_Z = 403\text{ °C}$ eine hohe thermische Stabilität auf. Mit weiterer Zunahme der Kettenlänge ist eine Abnahme der Zersetzungstemperatur (**O-DFB8**: $T_Z = 371\text{ °C}$) zu beobachten. Für die höheren Zersetzungstemperaturen der Oligomere **O-DFB6** und **O-BFB6** könnten die signifikant größeren \overline{DP} -Werte der Oligomere in Betracht gezogen werden. Die hohe Polymerisationsgrade sowie die Vergrößerung des

aromatischen Systems bewirken auch eine Erhöhung der thermischen Stabilität der Oligomere, was der Vergleich der Zersetzungstemperaturen von **O-DFB8** ($T_Z = 371\text{ °C}$) und **O-BFB8** ($T_Z = 388\text{ °C}$) verdeutlicht (Tab. 9).

Da die Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB8** sowohl eine Glasübergangs- als auch eine Schmelztemperatur besitzen, liegt Teilkristallinität vor. Durch die Ermittlung der Reaktionswärme des Schmelzvorganges der oligomeren Aminoketone durch DSC war es möglich die Kristallinitätsgrade K der Oligomere nach Gl. 4 zu berechnen.^[168,169] Für die Bestimmung von ΔH_{100} wurden umkristallisiertes MICHLETS Keton sowie BFB als Referenzsubstanzen herangezogen und bei identischen Bedingungen vermessen.

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \cdot 100\% \quad [\text{Gl. 4}]$$

K ... Kristallinitätsgrad in %

ΔH ... gemessene Reaktionswärme der Probe in J g^{-1}

ΔH_{100} ... Reaktionswärme der Referenzverbindung in J g^{-1} (MK: 113.40 J g^{-1} , BFB: 152.73 J g^{-1})

Aus Tab. 9 geht hervor, dass die Oligomere **O-DFB6** und **O-BFB8** die größten Kristallinitätsgrade von 25 % und 28 % aufweisen. Für die Oligomere **O-DFB3** und **O-DFB8** wurden K -Werte von 2 % und 14 % ermittelt. Bei den Oligomeren **O-BFB3** und **O-BFB6** handelt es sich um rein amorphe Substanzen.

Zusätzlich zur Bestimmung der Kristallinität der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB8** mittels DSC wurde die Untersuchung der teilkristallinen Feststoffe durch Röntgendiffraktometrie herangezogen. Die scharfen Reflexe bei $2\theta = 38.5^\circ$ und 44.8° sind dem Aluminiumprobenhalter zu zuordnen, wie dem XRD-Spektrum des Probenhalters in Abb. 24 entnommen werden kann.

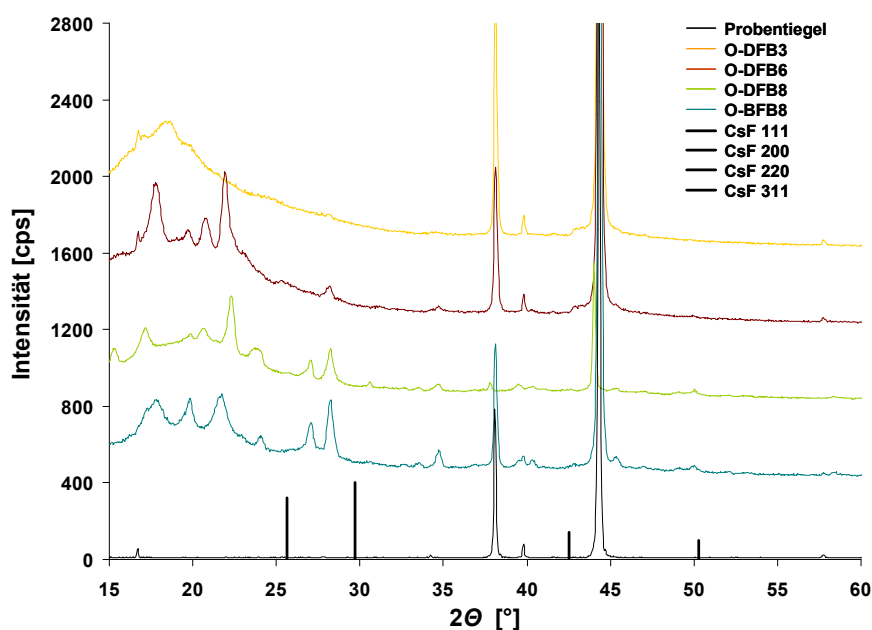


Abbildung 24: XRD-Spektren der Oligomere **O-DFB3**, **O-DFB6**, **O-DFB8**, **O-BFB8** und des Probenhalters. Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich die Lage und Intensität der CsF Reflexe (von links nach rechts: CsF (111), CsF (200), CsF (220) und CsF (311)) abgebildet.^[170]

Durch die zu beobachteten ausgeprägten Reflexe im Diffraktogramm der Oligomere **O-DFB6**, **O-DFB8** und **O-BFB8** werden die Anteile der kristallinen Bereiche im Feststoff widerspiegelt. Insgesamt verdeutlichen die XRD-Spektren den teilkristallinen Charakter der Oligomere und bestätigen die Ergebnisse der DSC-Untersuchung hinsichtlich der höheren Kristallinität von **O-DFB6**, **O-DFB8** und **O-BFB8**, im Vergleich zum Oligomer **O-DFB3**. Die Zuordnung der Reflexe mittels Datensätzen der JCPDS-Datenbank erwies sich als sehr schwierig. Die Röntgenphasenanalyse komplexer organischer Verbindungen ist problematisch, da die in der Datenbank enthaltenen Datensätze dieser Stoffe meist von geringer Qualität und insgesamt sehr lückenhaft sind.^[170] Der Vergleich der Reflexlagen der Oligomere mit dem Datensatz 15-0759 zeigt, dass CsF als (eigenständige) kristalline Verbindung in keinem der Oligomere enthalten ist.

Des Weiteren konnte bei den Oligomeren **O-BFB3–O-BFB8** sowohl im Feststoff als auch gelöst in DCM Fluoreszenz beobachtet werden. Da die Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** keine Fluoreszenz zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass die beobachtete Emission unter anderem auf die Vergrößerung des aromatischen Systems, einher-

gehend mit einer Erhöhung der Rigidität, beruht. Die Emissionsspektren der Oligomere **O-BFB3–O-BFB8** gelöst in DCM sind in Abb. 25 gezeigt.

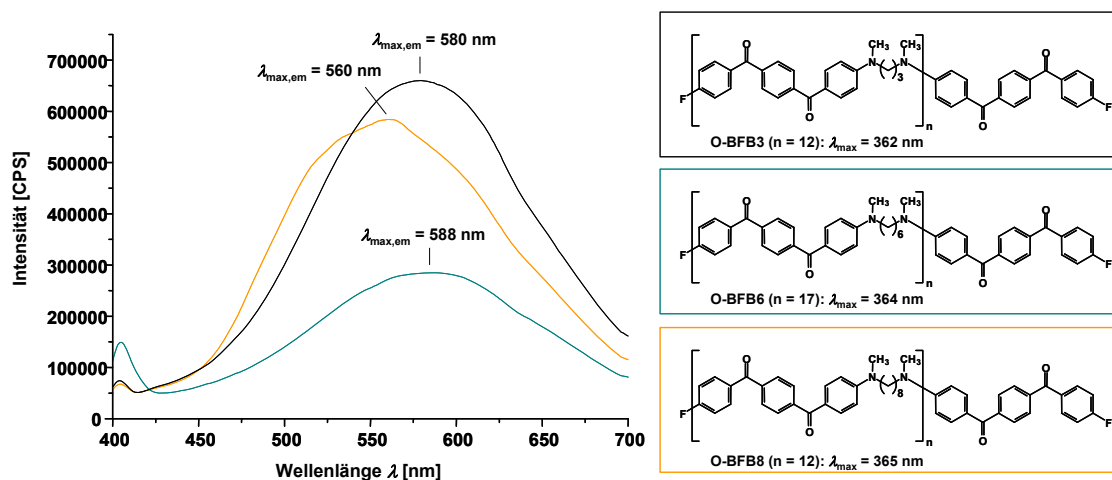


Abbildung 25: Emissionsspektren der Oligomere **O-BFB3**, **O-BFB6** und **O-BFB8** in DCM, angeregt bei $\lambda_{ex} = 360$ nm.

Die Emissionsmaxima der Oligomere lassen einen systematischen Einfluss der aliphatischen Kettenlänge erkennen.^[171] Diesbezüglich wird mit Verlängerung des aliphatischen Systems von $m = 3$ (**O-BFB3**, $\lambda_{max,em} = 580$ nm) zu $m = 8$ (**O-BFB8**, $\lambda_{max,em} = 560$ nm) eine Emission bei kürzeren Wellenlängen beobachtet. Entgegen den Erwartungen wird für das Oligomer **O-BFB6** eine längerwellige Emission bei $\lambda_{max,em} = 588$ nm gefunden. Es ist denkbar, dass diese auf den signifikant größeren Polymerisationsgrad von **O-BFB6** zurückgeführt werden kann.^[172]

3.1.2.2 Funktionalisierung von Oligomer **O-DFB6**

Die fluorendgruppentragenden oligomere AAK weisen aufgrund der enthaltenen Carbonyl- und Fluor-Endgruppen vielfältige Derivatisierungsmöglichkeiten auf. In Abb. 26 werden einige Beispiele möglicher Modifizierungsreaktionen gezeigt.

Neben der weiteren Umsetzung mit *N,N'*-Dialkyldiaminen zur Synthese polymerer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone (Kapitel 3.1.3) könnte die Reaktion mit verschiedenen Monomeren, wie Diolen oder Dicarbonsäuren, zur Synthese von Copolymeren herangezogen werden. Die durch Endgruppenfunktionalisierung mit

N-oder *S*-Nucleophilen wie Prolin-Derivaten, Mercaptoessigsäure oder Natriumsulfid erhaltenen Oligomere könnten ebenfalls für diese Zwecke eingesetzt werden. Die Synthese von Copolymeren oder Blockcopolymeren könnte ein interessanter Aspekt für zukünftige Arbeiten darstellen.

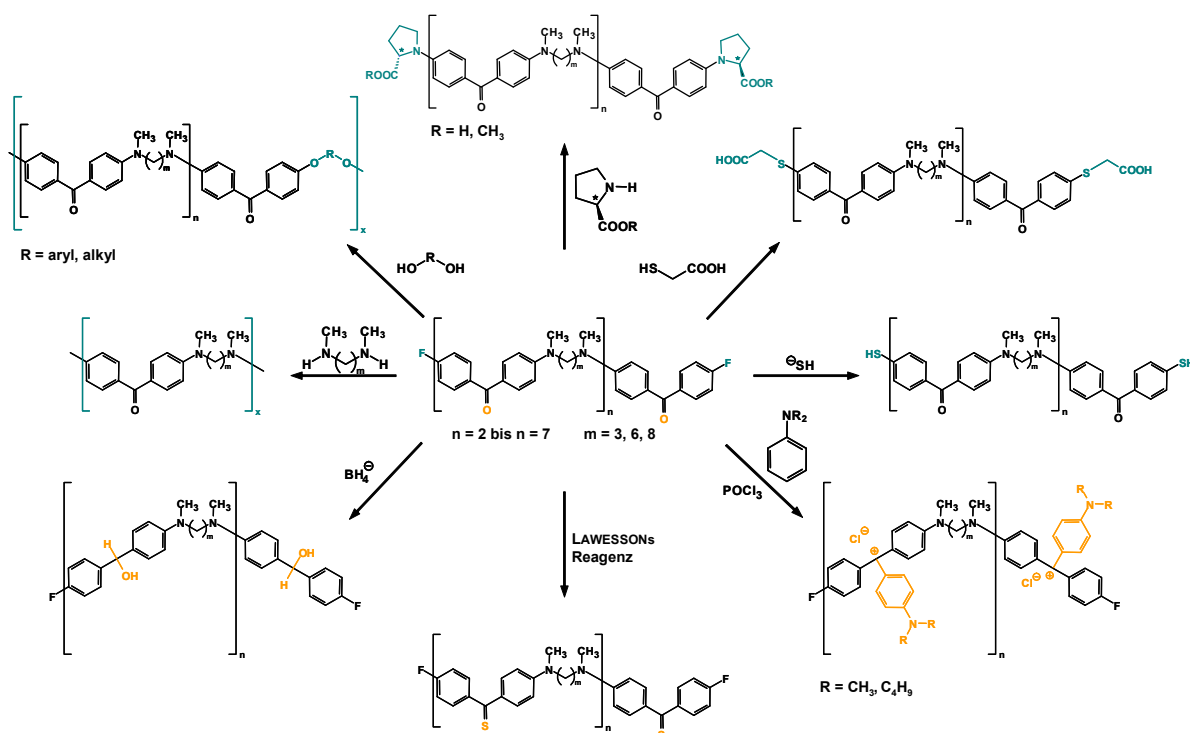


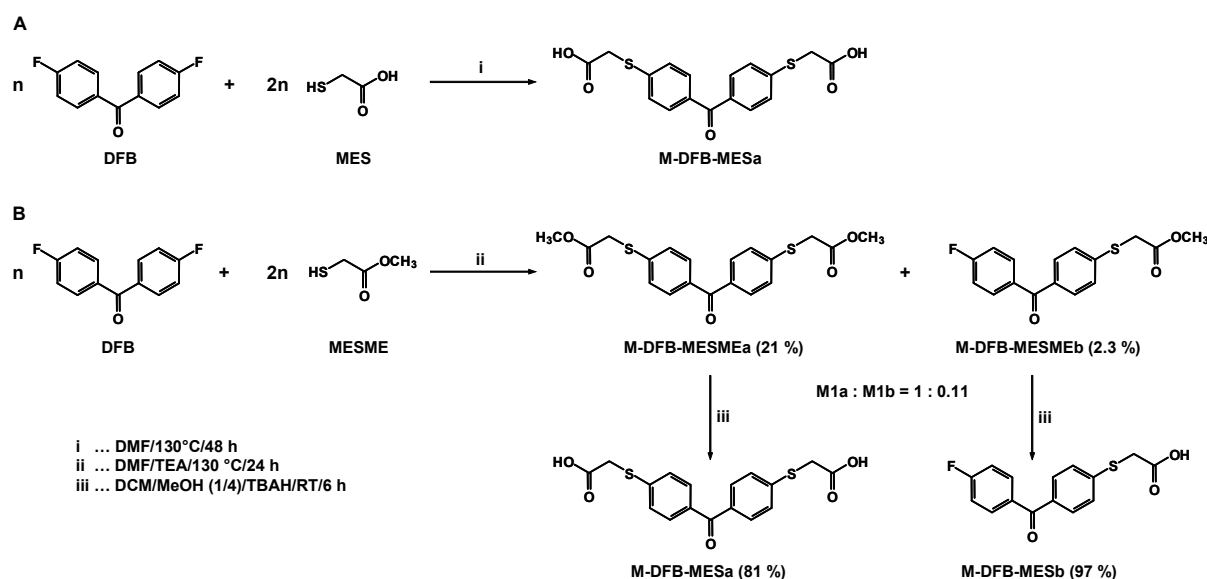
Abbildung 26: Beispiele möglicher Reaktionen fluorendgruppentragender Oligomere vom MICHLERS Keton Typ. Aufgrund der unterschiedlichen funktionellen Gruppen können die Oligomere sowohl durch Endgruppenfunktionalisierung (türkis) als auch mittels Funktionalisierung am Oligomerrückgrat (orange) modifiziert werden.

Des Weiteren lassen die schwefelhaltigen Oligomere ein interessantes Komplexbildungsverhalten gegenüber Metallionen erwarten.^[173] Diesbezüglich ist auch die Thionierung am Oligomerrückgrat mittels LAWESSONs Reagenz zur Synthese eines oligomeren ThioMICHLERS Keton-Derivats von besonderem Interesse. Durch die Umsetzung mit *N,N*-Dialkylanilinen wäre zudem ein oligomeres Kristallviolett-Derivat mit interessantem solvatochromen Verhalten zugänglich.

3.1.2.2.1 Endgruppenfunktionalisierung von Oligomer **O-DFB6** mit Mercaptoessigsäure

3.1.2.2.1.1 Synthese geeigneter Modellverbindungen

Für die anvisierte Endgruppenfunktionalisierung von **O-DFB6** mit Mercaptoessigsäure erfolgte zunächst die Synthese der entsprechenden Modellverbindung **M-DFB-MESa** (Schema 11).



Schema 11: Synthese der Modellverbindung 4,4'-Dimercaptoessigsäurebenzophenon (**M-DFB-MESa**). **A:** direkte Umsetzung von DFB mit Mercaptoessigsäure und **B:** indirekte Synthese über den entsprechenden Methylester (**M-DFB-MESMEa**).

Eine direkte Umsetzung von DFB mit MES nach der Syntheseroute A (Schema 11) führte zwar zum gewünschten Zielprodukt **M-DFB-MESa**, allerdings konnte die Modellverbindung nicht mittels Flashchromatographie aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Daher wurde die Route B zur indirekten Synthese der Zielverbindungen **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb** herangezogen.^[174] Dabei erfolgte zunächst die Umsetzung von DFB mit Mercaptoessigsäuremethylester (MESME). Durch die Zugabe der Base Triethylamin (TEA) wird, aufgrund der Deprotonierung von MESME, eine Zunahme der Nucleophilie und somit eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Die Anteile der im ersten Reaktionsschritt erhaltenen Methylester **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** zeigten dabei eine Abhängigkeit vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis $n_{\text{DFB}} : n_{\text{MESME}}$. So dominierte bei einem Verhältnis von $n_{\text{DFB}} : n_{\text{MESME}} = 1 : 1$ der Anteil von **M-DFB-MESMEb**. Im

Gegensatz dazu wird bei einem Verhältnis von $n_{\text{DFB}} : n_{\text{MESME}} = 1 : 2$ erwartungsgemäß ein hoher Anteil an **M-DFB-MESMEa** erhalten. Die Separation der Verbindungen **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** erfolgte anschließend durch Flashchromatographie.

Die Ergebnisse der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** in d_2 -DCM zeigt Abb. 27. Für die genaue Zuordnung der aromatischen H-Atome wurde das ^1H -NMR-Spektrum von DFB in d_2 -DCM herangezogen.

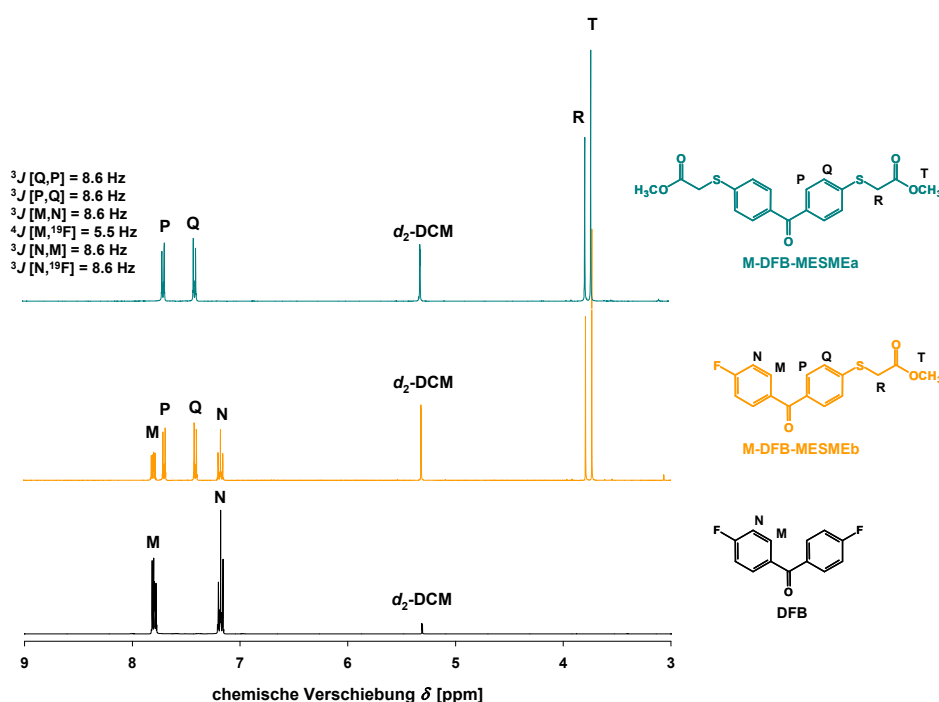


Abbildung 27: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von DFB und den Modellverbindungen **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** in d_2 -DCM.

Bei 3.73 ppm und 3.78 ppm werden jeweils als Singulett die Signale der Methyl- und Methylengruppen der Verbindung **M-DFB-MESMEa** beobachtet. Durch die Einführung der SR-Gruppe kommt es zur Erniedrigung der Elektronendichte des angrenzenden Phenylringes, wodurch im ^1H -NMR-Spektrum von **M-DFB-MESMEa** eine Tieffeldverschiebung des Signals der jeweiligen aromatischen H-Atome in *ortho*-Position von 7.17 ppm zu 7.43 ppm zu verzeichnen ist.

Die Esterhydrolyse der Verbindungen **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** in Methanol/DCM (4/1) mit *n*-Tetrabutylammoniumhydroxid ermöglicht die Synthese von mercaptoessigsäurefunktionalisierten Benzophenon-Derivaten **M-DFB-MESa**

und **M-DFB-MESb** in Ausbeuten von 81 % und 97 % unter sehr milden Reaktionsbedingungen (Schema 11).

Die Hydrolyse der Estergruppen führt zu keiner Verschiebung der Signale der Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum. Demzufolge werden, analog den Verbindungen **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb**, die Signale der aromatischen H-Atome im Tieffeld des Spektrums im Bereich von 7.13–7.87 ppm beobachtet. Infolge der Hydrolysereaktion erscheint neben dem Signal der H-Atome der OCH_3 -Gruppe bei 3.82 ppm ein Signal der Hydroxylwasserstoffatome der Carboxylgruppe bei 12.89 ppm im Spektrum.

In den IR-Spektren der Säure-Derivate **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb** werden OH-Valenzschwingungsbanden bei hohen Frequenzen beobachtet. Des Weiteren finden sich die Valenzschwingungsbande der Carbonylgruppe der Mercaptoessigsäure im Bereich von $1721\text{--}1701\text{ cm}^{-1}$ sowie die Banden der Carbonylgruppe und der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung des aromatischen Ringes der Benzophenon-Einheit bei $1635\text{--}1598\text{ cm}^{-1}$.

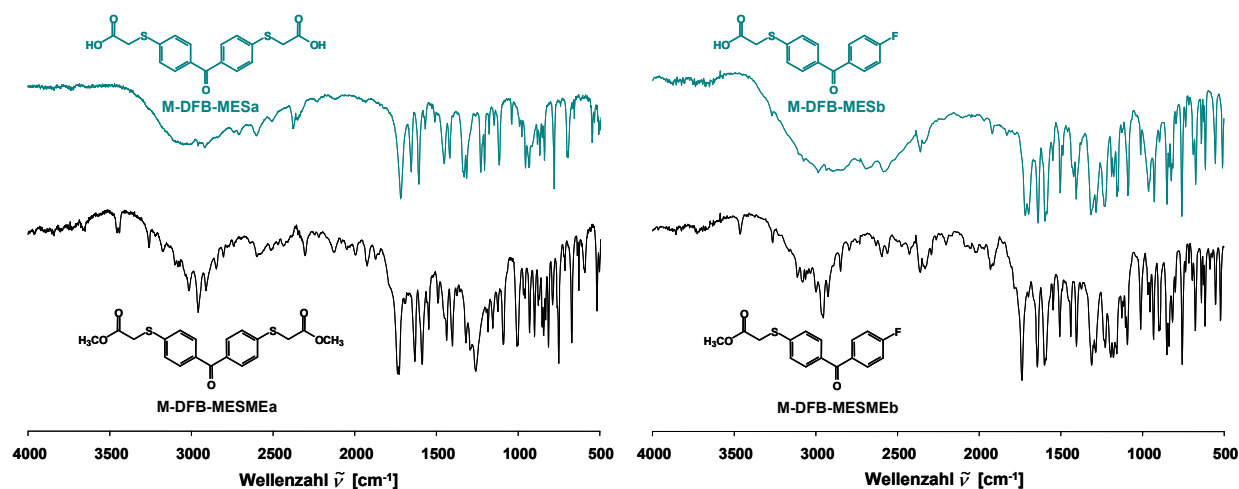


Abbildung 28: Vergleich der IR-Spektren zwischen den Methylestern **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** und den entsprechenden Carbonsäure-Derivaten **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb**.

Die in den IR-Spektren von **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESMEb** beobachtete Valenzschwingungsbande bei ca. 1258 cm^{-1} resultiert aus der asymmetrischen Esterschwingung und wird dementsprechend nicht in den IR-Spektren der Säure-Derivate **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb** beobachtet.^[175]

Die mercaptoessigsäurefunktionalisierten Benzophenon-Derivate **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb** weisen *HBD*- ($-\text{OH}$) sowie *HBA*-Substituenten ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{F}$) auf,

wodurch die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besteht. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse können diese intermolekularen Wechselwirkungen untersucht werden. Durch Lösen in DCM und überschichten mit n-Hexan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignet Einkristalle von **M-DFB-MESMEb** erhalten werden. Der Methylester **M-DFB-MESMEb** kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe $P1\ 21/n\ 1$. Die Molekülstruktur ist in Abb. 29 dargestellt.

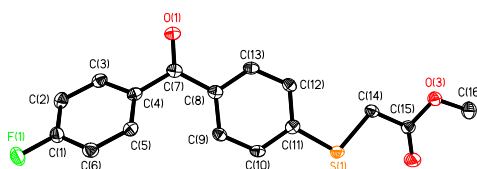


Abbildung 29: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **M-DFB-MESMEb**.

Infolge der Abstoßung der Wasserstoffe H5 und H9 resultiert eine Verdrillung des Moleküls, verdeutlicht durch die Torsionswinkel von $C5-C4-C7-C8 = 37.6^\circ$ und $C4-C7-C8-C9 = 17.6^\circ$. Die große Entfernung der Zentroiden $Cg(1)-Cg(1)$ zweier Phenylringe ($C1...C6$ und $C1A...C6A$) von 5.731 \AA spricht gegen ein Vorliegen von π - π -Wechselwirkungen.

Die durch Umkristallisation aus DCM erhaltenen Kristalle von **M-DFB-MESb** wurden ebenfalls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bezüglich der vorliegenden Wechselwirkungsprinzipien untersucht. Das Säure-Derivat **M-DFB-MESb** kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe $P2\ (1)/n$. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abb. 30 dargestellt.

Das Molekül von **M-DFB-MESb** weist ebenfalls eine Verdrillung der Phenylringe auf, wie die Torsionswinkel von $C5-C4-C7-C8 = -31.8^\circ$ und $C4-C7-C8-C13 = -24.1^\circ$ zeigen.

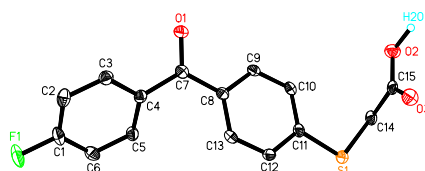


Abbildung 30: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **M-DFB-MESb**. Nicht O-gebundene H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Zudem werden im Feststoff **M-DFB-MESb** erwartungsgemäß klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxylgruppe (O2–H2OA) und dem Sauerstoff (O3B) der Carboxylgruppe ausgebildet, wobei zwei reziprok zueinander angeordnete Moleküle miteinander aggieren (Abb. 31). Die Entfernung von F1 zu H2OA mit ~ 3.5 Å könnte für die Ausbildung schwacher intermolekularer H-Brücken sprechen.^[176] Hinsichtlich des großen Abstandes der Zentroiden (Cg(1)–Cg(2) zweier Phenylringen (C1...C6 und C8B...C13B = 4.855 Å) liegt keine Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen vor.

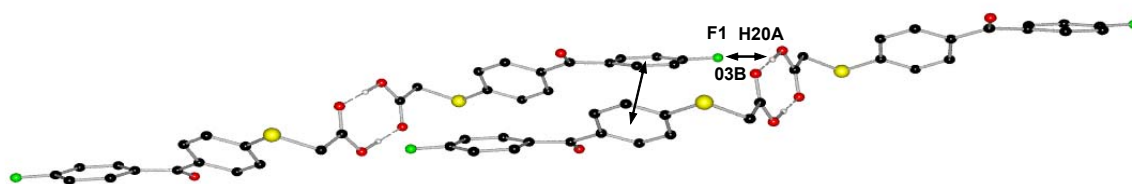


Abbildung 31: Ausschnitt der Kristallstruktur von **M-DFB-MESb**.

Von den Modellverbindungen **M-DFB-MESMEa** und **M-DFB-MESa** wurden keine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten.

Das Vorliegen intermolekularer H-Brückenbindungen im Feststoff führt zu einer signifikanten Erhöhung der Schmelztemperatur sowie zu einer Verschlechterung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Carbonsäure-Derivate **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb** weisen im Vergleich zu den entsprechenden Methylestern **M-DFB-MESMEa** ($T_S = 84$ °C) und **M-DFB-MESMEb** ($T_S = 93$ °C), mit $T_S = 221$ ° C und $T_S = 158$ ° C höhere Schmelztemperaturen auf, was für intermolekulare H-Brückenbindungen spricht.

3.1.2.2.1.2 Synthese des funktionalisierten Oligomers **O-DFB6-MES**

Basierend auf diesen erfolgsversprechenden Ergebnissen wurde die Endgruppenfunktionalisierung von Oligomer **O-DFB6** mit MESME analog der Synthese von **M-DFB-MESMEa** durchgeführt. Allerdings wurde auch nach einer Reaktionszeit von 48 h unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen keine Umsetzung erreicht. Somit wird deutlich, dass die ermittelten Reaktionsparameter für die Synthese der Modell-

Verbindung **M-DFB-MESMEa** nach der Syntheseroute B nicht für die Endgruppenfunktionalisierung des Oligomers **O-DFB6** übertragen werden können. Deshalb wurde die direkte Funktionalisierung von **O-DFB6** mit Mercaptoessigsäure (MES) in der Schmelze untersucht. Die hohe Siedetemperatur der MES mit $T_K = 220\text{ °C}$ ließ die Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C zu. Als Base zum Abfangen des entstehenden HF wurde CsF verwendet.

Das ^1H -NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung **O-DFB6-MES** zeigt den positiven Verlauf der Reaktion. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des funktionalisierten Oligomers **O-DFB6-MES**, **O-DFB6** und der Modellverbindung zeigt Abb. 32.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Mercaptoessigsäure-Derivate **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb** in d_2 -DCM wurde das ^1H -NMR-Spektrum der Modellverbindung **M-DFB-MESMEa** für diese Vergleichszwecke herangezogen.

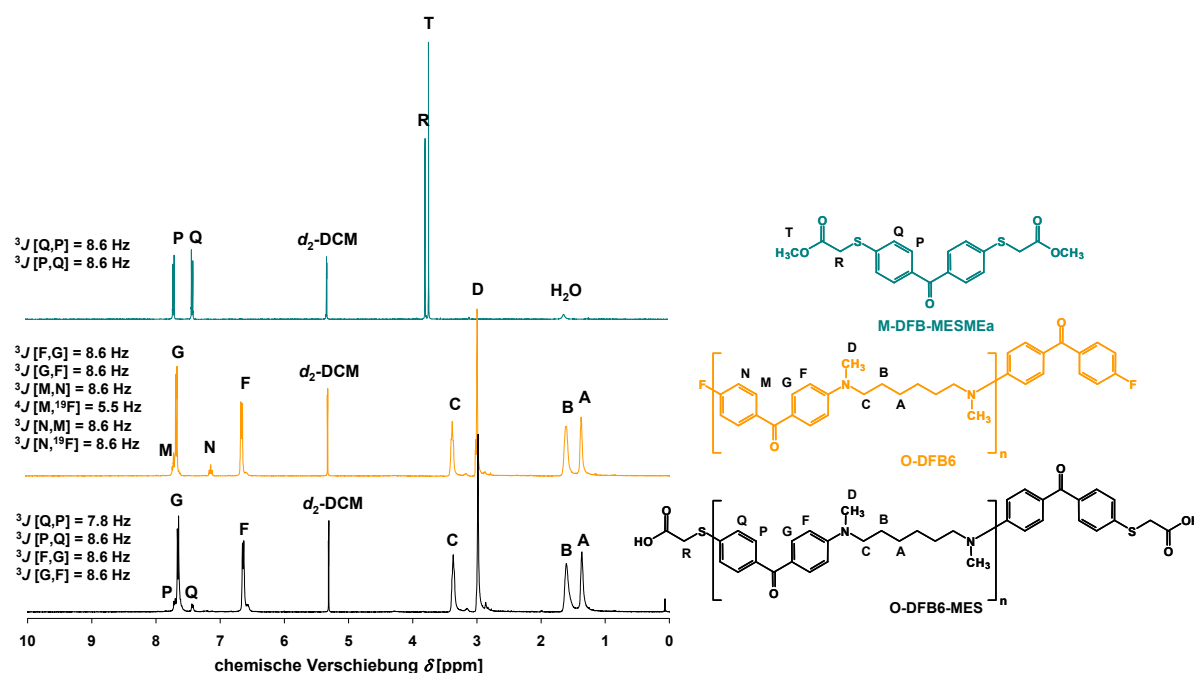


Abbildung 32: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Oligomers **O-DFB6**, des endgruppenfunktionalisierten Oligomers **O-DFB6-MES** und der Modellverbindung **M-DFB-MESMEa**; gemessen in d_2 -DCM.

So kommt es durch die Einführung der SR-Gruppe zu einer Tieffeldverschiebung des Signals der jeweiligen aromatischen H-Atome in *ortho*-Position von 7.13 ppm zu 7.43 ppm. Des Weiteren lässt das Fehlen des Signals der H-Atome N im ^1H -NMR-Spektrum auf eine vollständige Umsetzung schließen, was die Aufnahmen von ^{19}F -NMR-Spektren in d_2 -DCM, bestätigen. Das Signal der Methylenwasserstoffatome R

ist im ^1H -NMR-Spektrum von **O-DFB6-MES** nicht zu finden. Die Endgruppen des Oligomers **O-DFB6-MES** könnten daher als Carboxylat vorliegen und das Signal der H-Atome der Methylengruppen dementsprechend bei kleinerer chemischer Verschiebung im Bereich des Signals C bei 3.31–3.41 ppm im Spektrum erscheinen. Deshalb wurde die Lage des Signals der H-Atome R der Modellverbindung **M-DFB-MESa** vor und nach der Zugabe von *n*-Tetrabutylammoniumhydroxid mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in d_6 -DMSO untersucht. Im Zuge der Deprotonierung wird eine Hochfeldverschiebung des Signals der H-Atome R von 3.93 ppm zu 3.50 ppm beobachtet. Die daraus resultierende chemische Verschiebung des Signals R der H-Atome von **M-DFB-MESa** spricht für das Vorliegen von Carboxylat-Endgruppen in **O-DFB6-MES**. Des Weiteren wurde ein ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **O-DFB6-MES** in d_2 - H_2SO_4 aufgenommen. Dabei wird eine Verschiebung des Signals der Methylwasserstoffatome zu tieferem Feld beobachtet. Aufgrund der hohen Säurestärke der Schwefelsäure erfolgt allerdings auch eine Protonierung der Aminogruppen, woraus eine Überlagerung der Signale der Methylen-H-Atome C und R resultiert. Daher war es nicht möglich allein die Verschiebung des Signals R zu beobachten.

Um ein Vorliegen von Carbonsäure- und Carboxylat-Endgruppen zu bekräftigen, wurden die Untersuchungen mittels thermischer Analyseverfahren herangezogen (Abb. 33). Das DSC-Thermogramm von **O-DFB6-MES** zeigt vor der Zersetzung des Feststoffes im Bereich von 380–410 °C einen exothermen Peak (Abb. 33A).

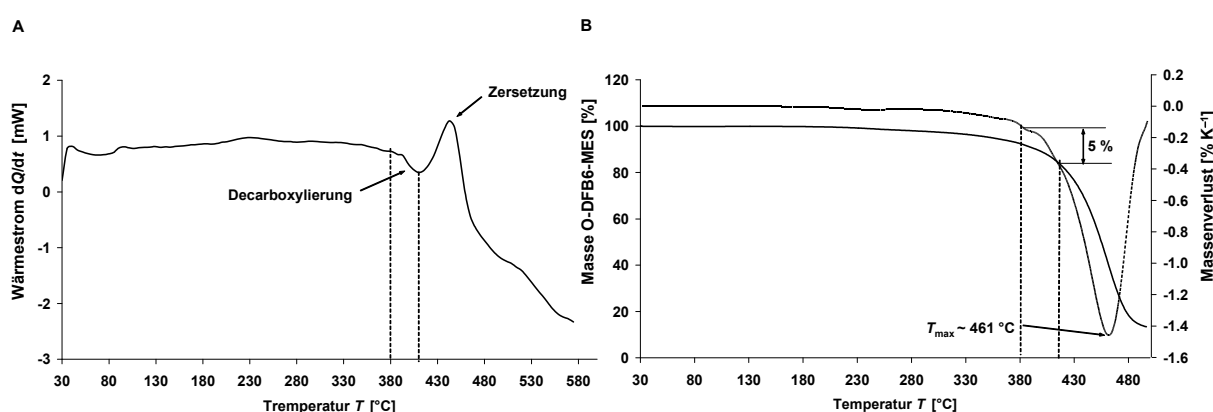


Abbildung 33: **A:** DSC-Thermogramm von Oligomer **O-DFB6-MES**; Heizrate 10 K min^{-1} , N_2 -Strom: 50 ml min^{-1} . **B:** TGA-Thermogramm von **O-DFB6-MES**; Heizrate 20 K min^{-1} , He -Strom: 20 ml min^{-1} .

Im entsprechenden TGA-Thermogramm liegt im gleichen Temperaturbereich ein Masseverlust von 5 % vor. Demzufolge könnte der beobachtete exotherme Peak im DSC-Thermogramm von der Decarboxylierung von **O-DFB6-MES** herrühren.^[177]

Die Bestimmung des Polymerisationsgrades von **O-DFB6-MES** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und GPC-Analyse zeigt im Fehlerbereich eine sehr gute Übereinstimmung zu den ermittelten \overline{DP} -Werten von **O-DFB6** (Tab. 10). Es ist daher vom Erhalt der durchschnittlichen Oligomerkettenlänge auszugehen.

Tabelle 10: Vergleich der durch ¹H-NMR Endgruppenanalyse und GPC-Untersuchung bestimmten Polymerisationsgrade von **O-DFB6** und **O-DFB6-MES**.

Verbindung	M_n [g mol ⁻¹]	M_w/M_n	\overline{DP} (GPC)	\overline{DP} (¹ H-NMR)
O-DFB6	2700	2.8	7.7	9.4
O-DFB6-MES	2900	4.9	7.9	10.7

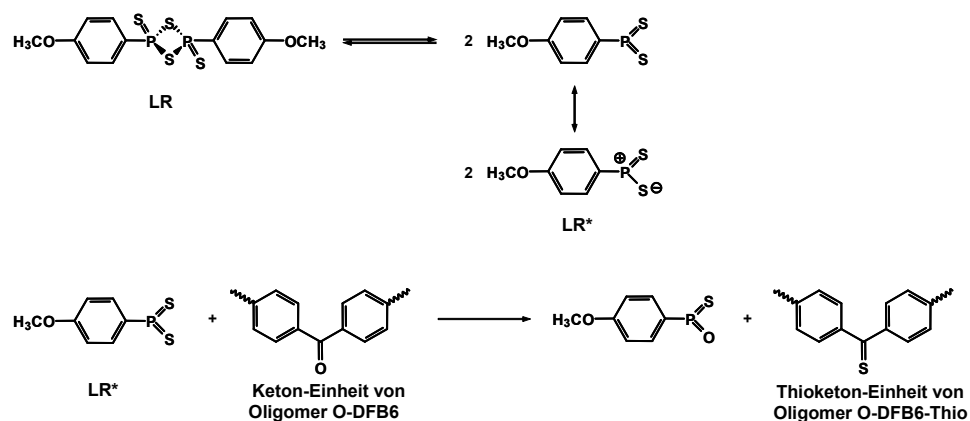
Somit wird deutlich, dass die Endgruppenfunktionalisierung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zum gewünschten Ergebnis führt. Depolymerisierung durch die Einwirkung hoher Reaktionstemperatur^[178] oder Polymerisation^[179] der endgruppenfunktionalisierten Oligomerketten während der Modifizierungsreaktion konnte nicht beobachtet werden.

3.1.2.2.2 Funktionalisierung von Oligomer **O-DFB6** am Oligomerrückgrat

3.1.2.2.2.1 Thionierung mit LAWESSONS Reagenz

Für die Modifizierung der Carboxylgruppe des Oligomers **O-DFB6** am Oligomerrückgrat wurde die in der Literatur verifizierte Thionierung mit LAWESSONS Reagenz (LR) herangezogen (Schema 12).^[180–184]

Aufgrund der Unlöslichkeit von **O-DFB6** in unpolaren Lösungsmitteln, erfolgte die Synthese des Zielproduktes **O-DFB6-Thio** in Acetonitril.^[184]



Schema 12: Synthese des modifizierten Oligomers **O-DFB6-Thio** durch Thionierung von **O-DFB6** mit LAWESSONs Reagenz.^[184]

Den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **O-DFB6-Thio** können bereits Hinweise auf eine unvollständige Thionierung entnommen werden. So wird im ^{13}C -NMR-Spektrum sowohl für die aromatischen als auch die aliphatischen Kohlenstoffatome ein doppelter Signalsatz erhalten. Des Weiteren treten die Signale der Kohlenstoffatome der C=O- als auch der C=S-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{CO}} = 193.3 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{CS}} = 227.5 \text{ ppm}$ auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist, aufgrund der Signale aromatischer H-Atome bei 7.03 ppm und 7.13 ppm, auf das Vorhandensein von 4-Fluorthiobenzophenon- und 4-Fluorbenzophenon-Endgruppen hin (Abb. 34).

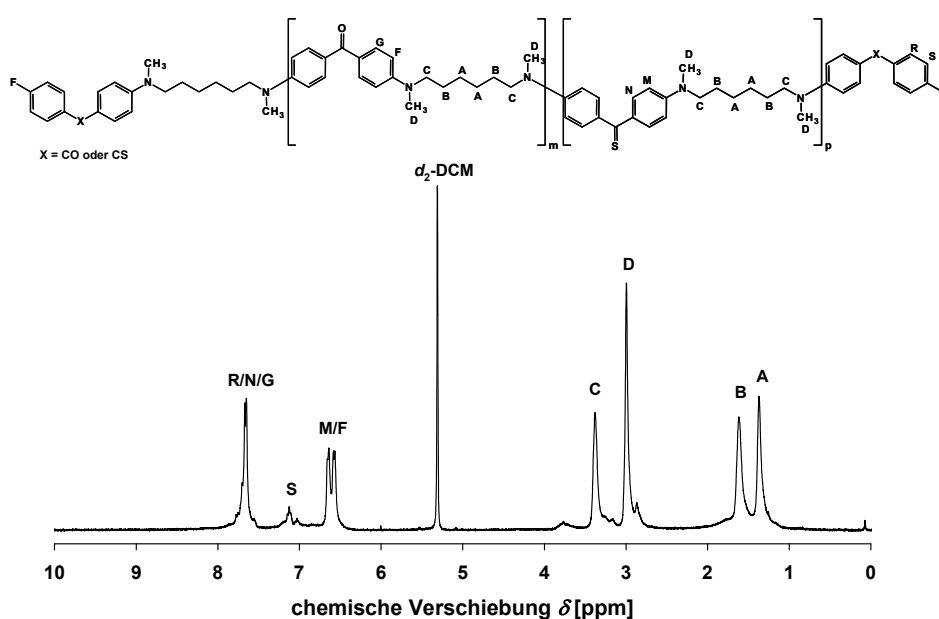


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum von **O-DFB6-Thio**; aufgenommen in $d_2\text{-DCM}$.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des Oligomers **O-DFB6-Thio** sind im Bereich von -109.7 ppm bis -109.5 ppm Signale von ^{19}F -Atomen der 4-Fluorbenzophenon-Endgruppen zu finden. Das Auftreten eines zu höherem Feld verschobenen zusätzlichen Signals im Bereich von -111.5 ppm bis -111.4 ppm untermauert das Vorliegen der bereits im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten 4-Fluorthiobenzophenon-Endgruppen.

Die Ermittlung des Polymerisationsgrades des funktionalisierten Oligomers **O-DFB6-Thio** erfolgte, in Analogie zum Oligomer **O-DFB6**, durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Die Integralverhältnisse der Signale M/F und S ergeben nach Gl. 2 einen \overline{DP} -Wert für **O-DFB6-Thio** von 7.3. Zusätzlich wurde die Berechnung des \overline{DP} durch das mittels GPC-Analyse bestimmte Zahlenmittel M_n nach Gl. 3 herangezogen. Die ermittelten \overline{DP} -Werte der Oligomere **O-DFB6** und **O-DFB6-Thio** sind in Tab. 11 gegenübergestellt.

Tabelle 11: Vergleich der durch ^1H -NMR Endgruppenanalyse und GPC ermittelten Polymerisationsgrade von **O-DFB6** und **O-DFB6-Thio** sowie die mittels ^1H -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie bestimmten Substitutionsgrade von **O-DFB6**.

Verbindung	GPC			^1H -NMR		UV/Vis
	M_n [g mol $^{-1}$]	M_w/M_n	\overline{DP}	\overline{DP}	S [%]	S [%]
O-DFB6	2700	2.8	7.7	9.4	-	-
O-DFB6-Thio	700	3.6	1.5	7.3	45	36

Der durch GPC ermittelte \overline{DP} -Werte von 1.5 von **O-DFB6-Thio** ist signifikant geringer als der mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmte Polymerisationsgrad. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass das Oligomer **O-DFB6-Thio** aufgrund seines differenzierten Adsorptions-/Desorptionsverhaltens länger auf der Säule verweilt wie Oligomer **O-DFB6**, was zur Ermittlung einer scheinbar geringeren Molmasse führt.

Die durch ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelten \overline{DP} -Werte von **O-DFB6** und **O-DFB6-Thio** weisen im Fehlerbereich eine gute Übereinstimmung auf.

Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie war es möglich den Substitutionsgrad von **O-DFB6-Thio** zu ermitteln. Dafür wurde die Auswertung der Integralverhältnisse der

Signale der H-Atome M und F herangezogen. Die Berechnung nach Gl. 5 ergibt einen Substitutionsgrad von $S = 45 \%$ (Tab. 11).

$$S = \frac{I_M}{I_M + I_F} \cdot 100\% \quad [\text{Gl. 5}]$$

S ... Substitutionsgrad [%]

I_M ... Integralhöhe des Signals der H-Atome M

I_F ... Integralhöhe des Signals der H-Atome F

Um vergleichende Aussagen treffen zu können, wurde der Substitutionsgrad des chromophoren Oligomers **O-DFB6-Thio** auch mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Modellverbindung sollte dabei strukturell möglichst nahezu der chromophoren Einheit des Oligomers entsprechen. Demzufolge wurde für die UV/Vis-spektroskopische Bestimmung des Substitutionsgrades nach Gl. 6 4,4'-Bis(dimethylamino)-thiobenzophenon (ThioMICHLERS Keton, TMK) als Modellverbindung eingesetzt.^[185]

$$S = \frac{\varepsilon' \cdot M_{eq}}{\varepsilon_{Modell} - \varepsilon' \cdot M_S} \cdot 100\% \quad [\text{Gl. 6}]$$

S ... Substitutionsgrad [%]

M_{eq} ... Molmasse der chromophoren Einheit [g mol^{-1}] (**O-DFB6-Thio** = $338.50 \text{ g mol}^{-1}$)

M_S ... Molmasse des eingeführten Substituenten [g mol^{-1}] (**O-DFB6-Thio** = 32.07 g mol^{-1})

ε' ... spezifischer Absorptionskoeffizient des Oligomers [$\text{L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] (**O-DFB6-Thio** = $0.3972 \cdot 10^2 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

ε_{Modell} ... molarer Absorptionskoeffizient der Modellverbindung [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] (TMK = $0.3866 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Für die Bestimmung des Substitutionsgrades von **O-DFB6-Thio** wurde zunächst der molare Absorptionskoeffizient ε_{Modell} der Modellverbindung TMK in DCM ermittelt. Über eine Konzentrationsreihe des Oligomers **O-DFB6-Thio** (Abb. 35) und der Bestimmung des massebezogenen Absorptionskoeffizienten ε' bei einer Wellenlänge von 450 nm ergibt sich ein Substitutionsgrad von $S = 36 \%$.

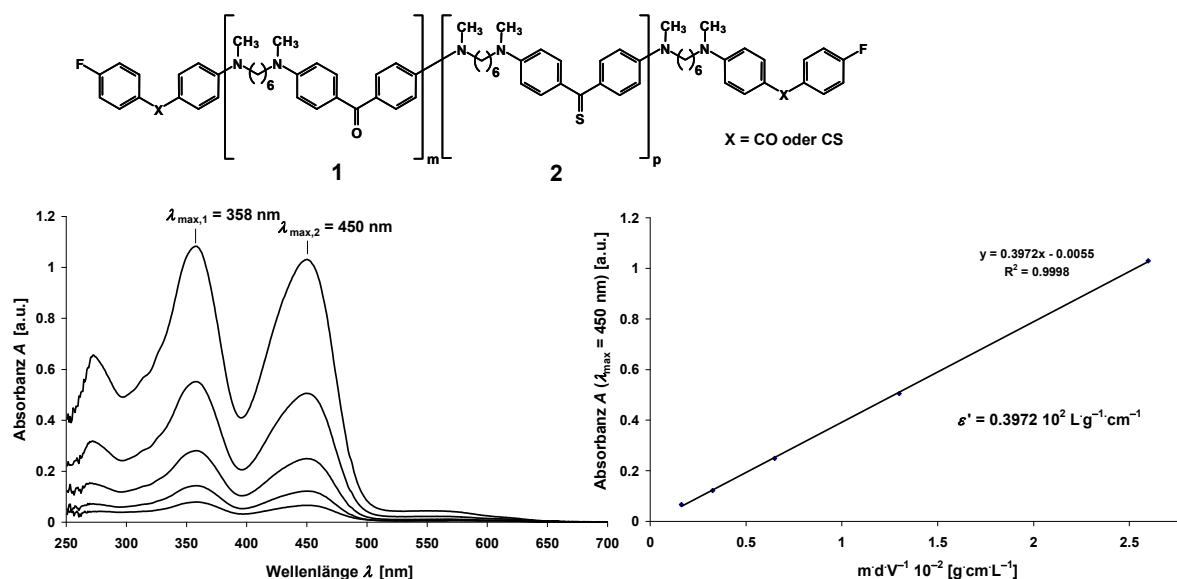


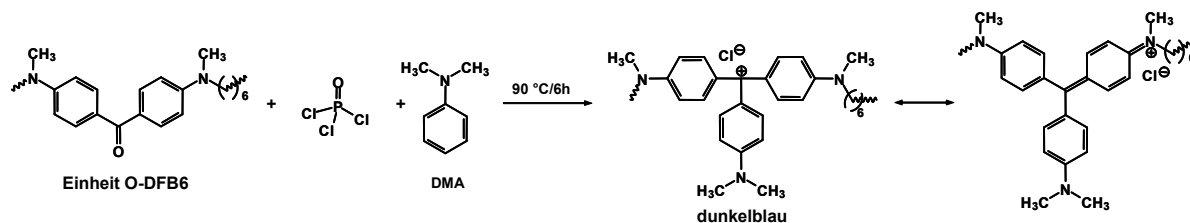
Abbildung 35: UV/Vis-Absorptionsspektren von Oligomer **O-DFB6-Thio** unterschiedlicher Konzentration in DCM zur Ermittlung des Substitutionsgrades *S* nach Gl. 6.

Die im UV/Vis-Absorptionsspektrum von **O-DFB6-Thio** beobachtete längerwellige Absorptionsbande bei 450 nm wird intramolekularen charge-transfer-Übergängen von der Aminogruppe zur Thioketongruppe des thionierten Oligomers zugeschrieben. Aufgrund der Teilfunktionalisierung werden im Spektrum von **O-DFB6-Thio** zwei UV/Vis-Absorptionsbanden bei 358 nm und 450 nm beobachtet.

Die durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung sowie mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmten Substitutionsgrade von *S*_{NMR} = 45 % und *S*_{UV/Vis} = 36 % zeigen im Fehlerbereich eine gute Übereinstimmung.

3.1.2.2.2.1 Umsetzung mit *N,N*-Dimethylanilin

Die Synthese des Kristallviolett-Derivates **O-DFB6-KV** wurde in Anlehnung an die in der Literatur [186] beschriebene Synthesemethode durchgeführt (Schema 13). Infolge der Verstärkung des *push-pull*-Charakters lässt sich die erfolgreiche Umsetzung durch einen Farbumschlag der Reaktionsmischung von gelb nach violett-blau schon leicht visuell verfolgen.



Schema 13: Synthese von **O-DFB6-KV** durch Umsetzung von **O-DFB6** mit POCl₃ und DMA.

Die Zuordnung der auftretenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **O-DFB6-KV** erfolgte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren von **O-DFB6** und KV (Abb.36). Im ¹H-NMR-Spektrum des funktionalisierten Oligomers **O-DFB6-KV** werden im Bereich von 1.20–3.57 ppm die Signale der H-Atome der aliphatischen CH₂- und CH₃-Gruppen beobachtet. Die Vielzahl der Signale aromatischer H-Atome im Bereich von 6.5–7.8 ppm lässt Rückschlüsse auf eine Teilfunktionalisierung zu.

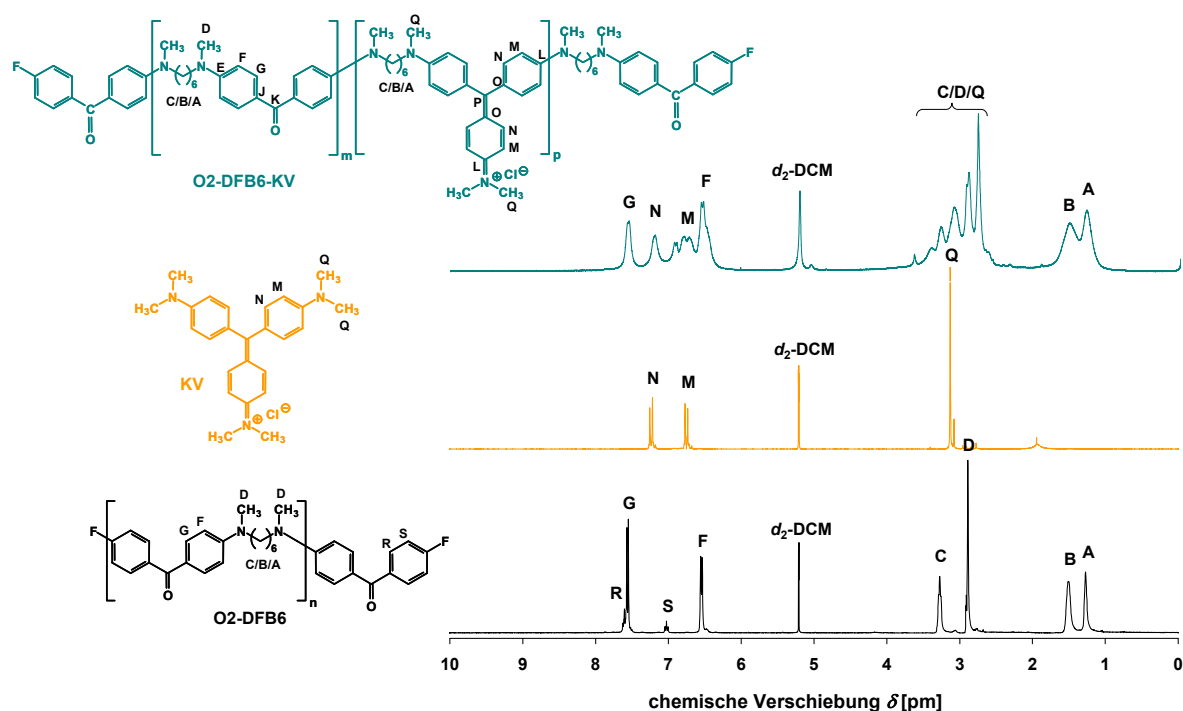


Abbildung 36: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **O-DFB6-KV**, **O-DFB6** und KV aufgenommen in d₂-DCM.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **O-DFB6-KV**, **O-DFB6** und KV ließ zwar keine genaue Zuordnung der Signale der H-Atome der CH₂- und CH₃-Gruppen zu, allerdings konnten die Signale der aromatischen H-Atome G, F, N und M der

unfunktionalisierten sowie der Kristallviolett-Einheit von **O-DFB6-KV** zugewiesen werden.

Mit Hilfe eines $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Experimentes konnten die Signale bei 2.7–3.1 eindeutig den Methylgruppen zugeordnet werden (Abb. 37). Dem Signal der H-Atome der CH_2 -Gruppe B können Kreuzsignal bei 3.2–3.6 ppm zugewiesen werden, welche somit den H-Atomen der Methylengruppen C entsprechen. Zudem wird vermutet, dass eine Verdrillung der Phenylringe zu einer Nichtäquivalenz aromatischer H-Atome führt, verdeutlicht durch das Auftreten zusätzliche Signale aromatischer H-Atome im Bereich von 6.7–7.1 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **O-DFB6-KV**.

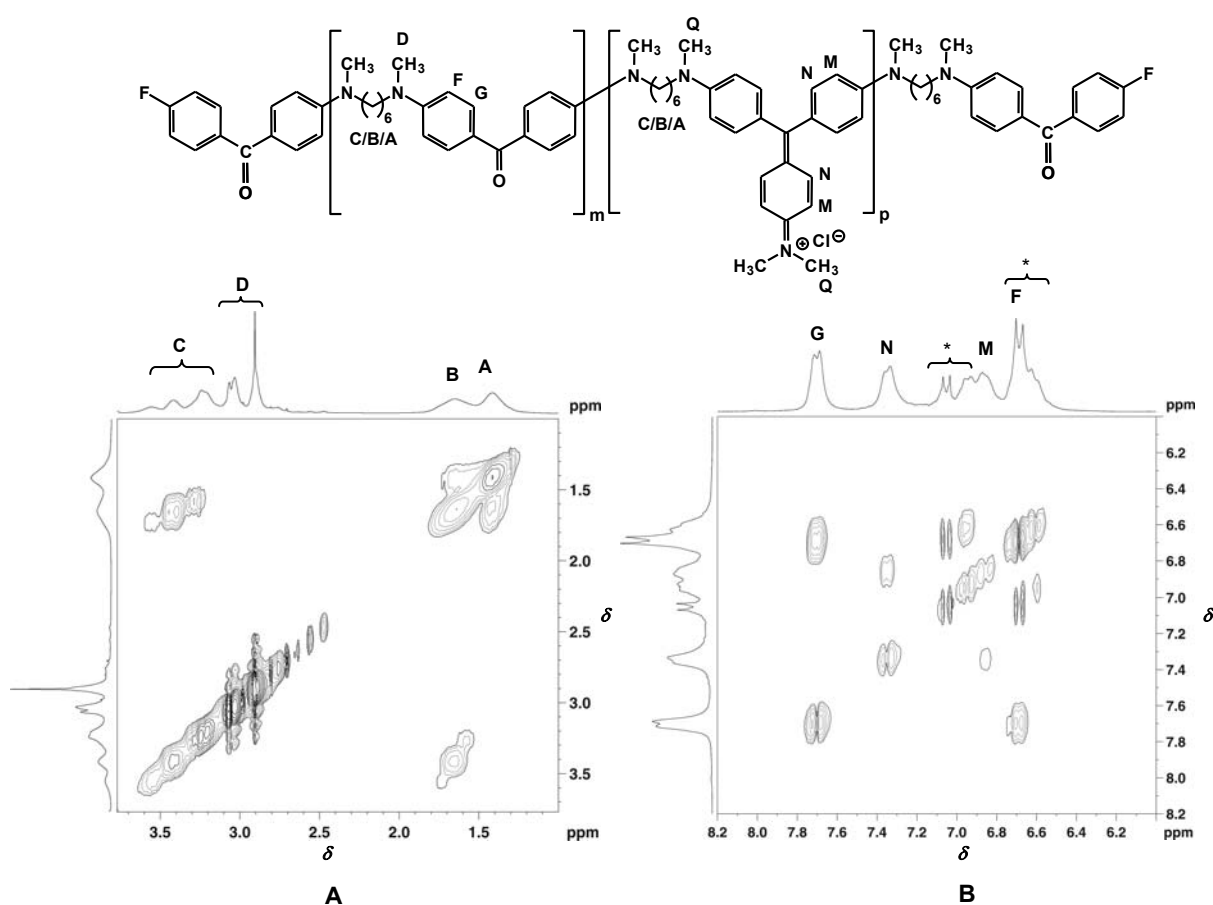


Abbildung 37: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von **O-DFB6-KV** in d_2 -DCM, aufgenommen für die Bereiche von 1.0–3.8 ppm (A) und 6.0–8.2 ppm (B). Die mit (*) gekennzeichneten Signale werden auf die Teilfunktionalisierung zurückgeführt.

Ein Flüssig- ^{13}C -NMR-Spektrum von **O-DFB6-KV** konnte aufgrund der unzureichenden Löslichkeit nicht herangezogen werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum werden aufgrund der Teilfunktionalisierung erwartungsgemäß sowohl die

Kohlenstoffatomsignale des Carbokations bei 174.9 ppm als auch der Carbonylgruppe bei 192.7 ppm beobachtet.^[187,188]

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **O-DFB6-KV** liefern keine Hinweise für eine erfolgreiche Funktionalisierung der Fluorbenzophenon-Endgruppen. Deshalb wurde das Monomer **M-DFB6** ebenfalls mit Phosphorylchlorid und *N,N*-Dimethylanilin umgesetzt. Aus der Substitutionsgradbestimmung des erhaltenen Feststoffes mittels UV/Vis-Spektroskopie geht durch einen sehr geringen Substitutionsgrad mit $S = 6 \%$ eindeutig hervor, dass die Funktionalisierung der Fluorbenzophenon-Einheiten zum entsprechenden KV-Derivat nicht erfolgreich war. Zudem zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum des Feststoffes in DCM, dass im Falle einer Funktionalisierung der Fluorbenzophenon-Einheiten einem dem Malachitgrün analogen UV/Vis-Absorptionsspektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ zu erwarten wäre.

Da im UV/Vis-Absorptionsspektrum von **O-DFB6-KV** (Abb. 38) nur zwei scharfe UV/Vis-Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$ zu beobachten sind, lässt sich eindeutig schlussfolgern, dass die Fluorbenzophenon-Endgruppen nicht reagiert haben. So ist von einer selektiven Funktionalisierung der MICHLERS Keton-Einheiten auszugehen, was wie folgt erklärt werden kann. Phosphorylchlorid ist eine schwache Lewis-Säure, die weniger stark mit der Endgruppe reagiert. Ebenfalls ist denkbar, dass das monoaminosubstituierte Kation der Endgruppe stark stabilisiert und demzufolge weniger reaktiv ist.

Die Auswertung der Integralverhältnisse der Signale der H-Atome E und J im ^1H -NMR-Spektrum von **O-DFB6-KV** (siehe Abb. 36) führte zu einem Substitutionsgrad von **O-DFB6-KV** von $S = 33 \%$.

Aufgrund des zu erwartenden hohen Absorptionskoeffizienten von **O-DFB6-KV** war ebenfalls die UV/Vis-Spektroskopie, analog zu **O-DFB6-Thio**, zur Ermittlung des Substitutionsgrades zugänglich (Abb. 38). Als Modellverbindung wurde Kristallviolett verwendet. Die Berechnung nach Gl. 6 ergibt für das Oligomer **O-DFB6-KV** einen Substitutionsgrad von $S = 22 \%$, welcher im Fehlerbereich eine gute Übereinstimmung mit dem mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten Substitutionsgrad aufweist.

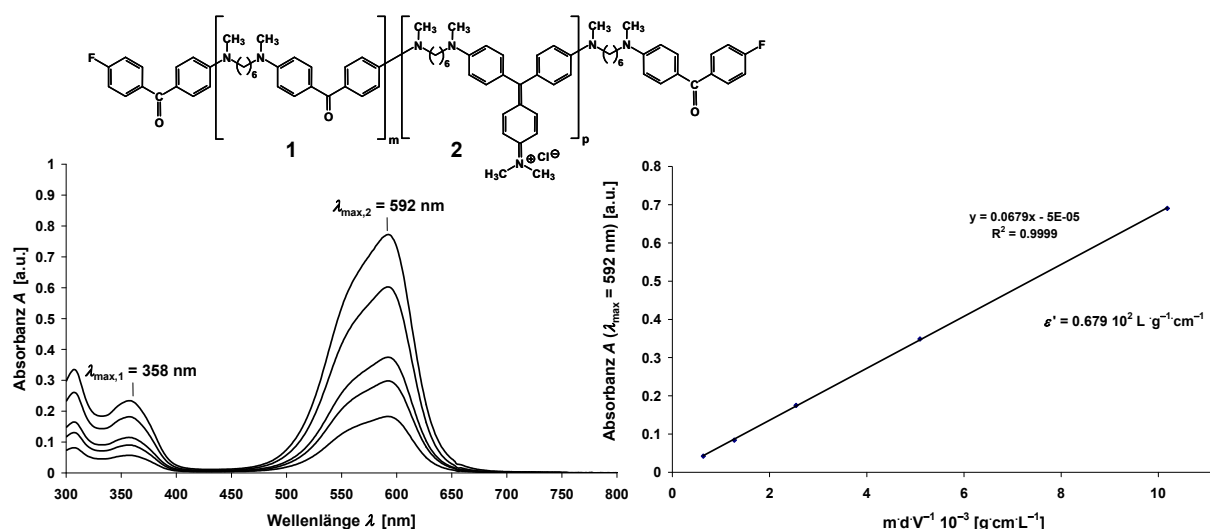


Abbildung 38: UV/Vis-Absorptionsspektren von Oligomer **O-DFB6-KV** unterschiedlicher Konzentration in DCM zur Ermittlung des Substitutionsgrades S nach Gl. 6.

Eine Bestimmung der Molmasse mittels GPC war aufgrund des ionischen Charakters von **O-DFB6-KV** und der damit verbundenen starken Adsorption auf dem Säulenmaterial erwartungsgemäß nicht zielführend.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Funktionalisierung am Oligomerrückgrat von **O-DFB6** prinzipiell sowohl über eine Thionierung mittels LAWESSONS Reagenz als auch zu einem Kristallviolett-Derivat mittels *N,N*-Dimethylanilin möglich ist.

Die Ermittlung des Polymerisationsgrades von Oligomer **O-DFB6-Thio** konnte zum einen durch GPC-Analyse sowie mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgen. Ein Vergleich der durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten \overline{DP} -Wert von **O-DFB6** und **O-DFB6-Thio** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Eine Bestimmung des Polymerisationsgrades von **O2-DFB6-KV** war weder mittels GPC noch ^1H -NMR-Spektroskopie zielführend.

Die Substitutionsgrade von **O-DFB6-Thio** und **O-DFB6-KV** konnten aufgrund der guten Löslichkeit der Oligomere sowohl durch NMR- als auch mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt werden. Die durch NMR-spektroskopische Untersuchung beobachtete Teilfunktionalisierung wird durch die ermittelten Substitutionsgrade von $S = 36 \%$ bei **O-DFB6-Thio** und $S = 22 \%$ bei **O-DFB6-KV** widerspiegelt.

3.1.2.2.3 Komplexierung mit Metallkationen

Das in der Literatur beschriebene ausgeprägte Komplexbildungsverhalten von Thio-MICHLERS Keton (TMK) gegenüber Hg^{2+} und Pb^{2+} zeigt, dass Thioketone im Vergleich zu ihren Sauerstoffanalogen eine stärkere Affinität gegenüber Metallionen aufweisen.^[175,189,190] Demzufolge standen die Untersuchungen des Verhaltens der funktionalisierten Oligomere **O-DFB6-MES** und **O-DFB6-Thio** gegenüber Metallionen im Mittelpunkt des Interesses. Um zusätzliche Wechselwirkungen der Anionen zu minimieren, wurden die verwendeten Metallsalze als Perchlorate oder Triflate, als schwach koordinierende Anionen, eingesetzt.

Abb. 39 zeigt die Änderung der Farbigkeit von Lösungen der Oligomere **O-DFB6**, **O-DFB6-MES** und **O-DFB6-Thio** in DCM durch Zugabe von verschiedenen Metallkationen. Es ist ersichtlich, dass die Zugabe von Metallionen, wie Sc^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} und Pb^{2+} zu **O-DFB6** gelöst in DCM zu einer Farbveränderung der Lösung führt. Das Oligomer **O-DFB6-Thio** weist die deutlichste Änderung bei der Zugabe von Ni^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und Pb^{2+} auf. Lediglich bei der Zugabe von Aluminium(III)perchlorat wird eine Entfärbung der Lösung beobachtet.

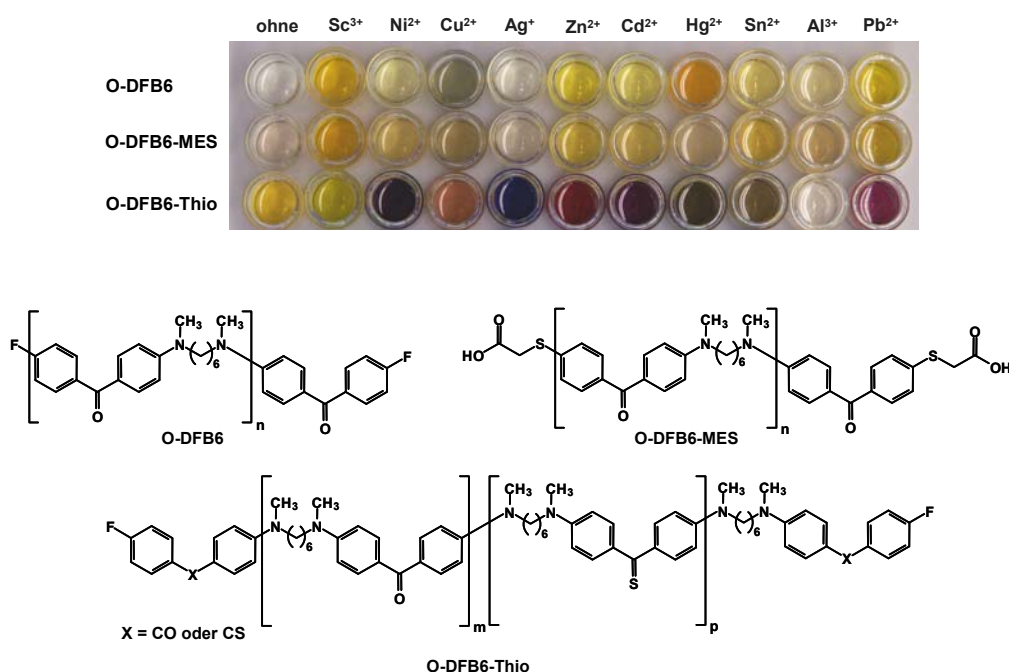


Abbildung 39: Wechselwirkung der Oligomere **O-DFB6**, **O-DFB6-MES** und **O-DFB6-Thio** mit verschiedenen Metallkationen, welche aufgrund der Farbveränderung der Lösung leicht visuell verfolgt werden kann.

Im Vergleich dazu führt die Zugabe verschiedener Metallionen zu einer Lösung von **O-DFB6-MES** zu ähnlichen Farbveränderungen wie beim Oligomer **O-DFB6**. Allerdings ist durch die Zugabe von Hg^{2+} nur eine geringe Veränderung der Farbigkeit der Lösung zu beobachten.

Aufgrund der deutlichen Farbveränderung der Lösungen von **O-DFB6** und **O-DFB6-Thio** bei der Zugabe von Hg^{2+} wurde die Wechselwirkung mittels UV/Vis-Spektroskopie näher untersucht.

Abb. 40 zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren der Titration von **O-DFB6-Thio** in DCM mit Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat in Acetonitril. Für die Berechnung der Äquivalente an Hg^{2+} wurde die unter Berücksichtigung der Anteile von $m = 0.64$ und $p = 0.36$ ermittelte Molmasse herangezogen. Die Fluorendgruppen wurden für die Berechnung nicht berücksichtigt. Die hohe Empfindlichkeit der Lösung von **O-DFB6-Thio** in DCM gegenüber direktem Sonnenlicht, ersichtlich an einer Farbveränderung der Lösung von gelborange zu grüngelb, erforderte die Durchführung der Untersuchungen unter Ausschluss von UV-Licht.^[191]

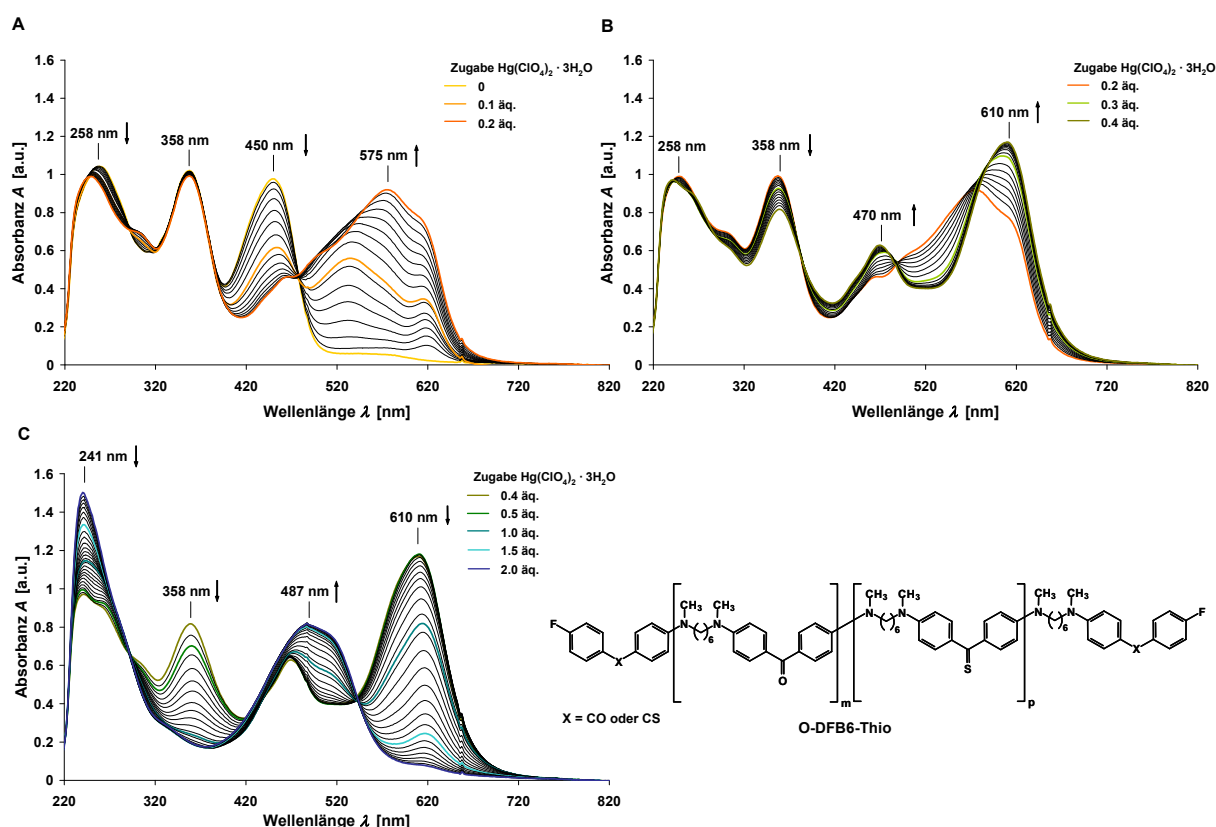


Abbildung 40: Titration von Oligomer **O-DFB6-Thio** (in DCM) mit Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat (in Acetonitril).

Die Zugabe von 0.2 Äquivalenten Hg^{2+} bewirkt eine Abnahme der UV/Vis-Absorptionsbande bei $\lambda = 450 \text{ nm}$. Aufgrund der Teilfunktionalisierung erscheint im UV/Vis-Spektrum von **O-DFB6-Thio** eine weitere Absorptionsbande bei 358 nm, deren unveränderte Lage und Intensität bei der Zugabe von 0.2 Äquivalenten Hg^{2+} verdeutlicht, dass zunächst die Thioketon-Einheit von **O-DFB6-Thio** an der Komplexbildung mit Hg^{2+} beteiligt ist. Es wird ersichtlich, dass sich die infolge der Komplexbildung auftretende neue UV/Vis-Absorptionsbande additiv aus zwei UV/Vis-Banden mit $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ zusammensetzt (Abb. 40A).

Eine weitere Zugabe von Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat bis hin zu 0.4 Äquivalenten führt zur Zunahme der Absorbanz der UV/Vis-Bande bei 610 nm (Abb. 40B). Durch die Erhöhung der Hg^{2+} -Zugabe auf 2.0 Äquivalenten Hg^{2+} wird schließlich eine Abnahme der Absorbanz der Banden bei 358 nm und 610 nm beobachtet. Zudem wird eine Zunahme der Absorbanz der UV/Vis-Bande bei 241 nm verzeichnet. Außerdem tritt eine neue Bande bei 487 nm auf. Die beobachteten Veränderungen der Lage der Absorptionsbanden bei 358 nm und 450 nm im Verlauf der UV/Vis-Titration mit Hg^{2+} weisen darauf hin, dass sowohl die Keton- als auch die Thioketon-Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sind.

Vergleichend dazu wurde ebenfalls die Wechselwirkung von **O-DFB6** mit Hg^{2+} UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Aus der Titration von **O-DFB6** in DCM mit Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat in Acetonitril lässt sich eine Veränderung der Bandenform erkennen (Abb. 41A+B).

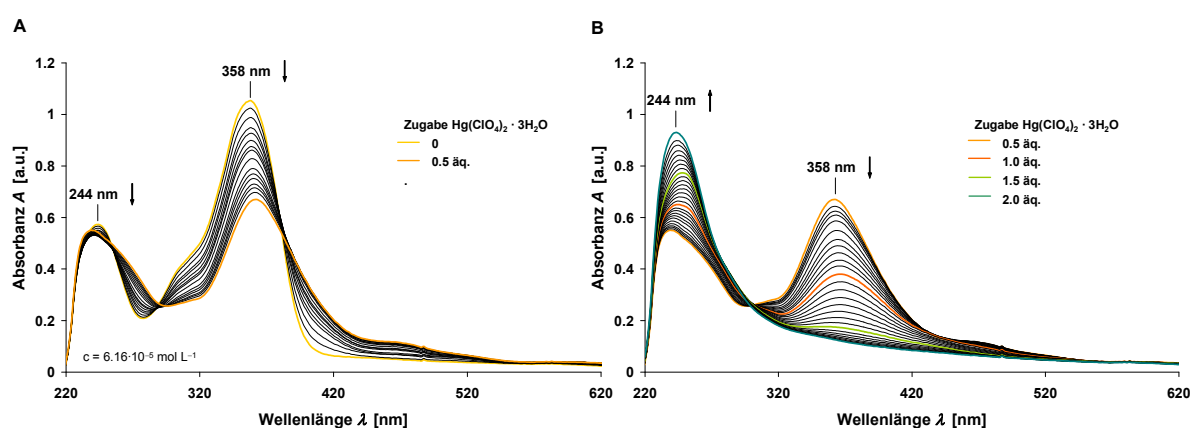


Abbildung 41: UV/Vis-Absorptionsspektrenserie der Titration von Oligomer **O-DFB6** (in DCM) mit Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat (in Acetonitril).

Zu Beginn weist das Oligomer **O-DFB6** in DCM eine unsymmetrische UV/Vis-Absorptionsbande mit einer hypsochromen Schulter auf. Die im Verlauf der Titration zu beobachtende Abnahme der UV/Vis-Bande bei 358 nm sowie die Zunahme der Absorbanz der UV/Vis-Bande bei 244 nm wird auf die Wechselwirkung mit Hg^{2+} zurückgeführt. Dieses Ergebnis bestätigt die in Betracht gezogene Wechselwirkung der Carbonylgruppen mit Hg^{2+} bei der Titration von **O-DFB6-Thio** (Abb. 41).

Wie bereits erwähnt, hat sich TMK als sensitives Reagenz für die photometrische Quecksilberbestimmung etabliert.^[189–191] Die bisher bekannten Untersuchungen von TMK hinsichtlich der Komplexbildung mit Hg^{2+} beruhen auf der Verwendung wässriger und/oder alkoholischer Lösungen. Aufgrund der höheren Absorbanz der TMK-Hg-Komplexe wird in der Literatur auf die Einstellung eines pH-Wertes der Untersuchungslösung im Bereich von pH = 3–6 verwiesen. Die Untersuchungen von CHENG *et al.* weisen neben der Bildung von 1 : 2 und 1 : 1 TMK-Hg-Komplexen auf 2 : 1, 3 : 1 und 4 : 1 Komplexe hin.^[189,191]

Bedingt durch die unzureichende Löslichkeit von **O-DFB6-Thio** in Alkoholen wurde die Wechselwirkung mit Hg^{2+} in DCM untersucht. Um genauere Aussagen bezüglich der Komplexbildung von **O-DFB6-Thio** treffen zu können, erfolgte vergleichend dazu die Untersuchung der Komplexbildung von TMK mit Hg^{2+} ebenfalls in DCM. Aus den Absorptionsspektren der UV/Vis-Titration in Abb. 42 geht hervor, dass die Zugabe von Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat in Acetonitril zu einer Abnahme der UV/Vis-Absorptionsbande bei 444 nm führt. Zum anderen erscheint im Zuge der Bildung des TMK-Hg-Komplexes eine neue Bande bei 477 nm sowie 590 nm im UV/Vis-Absorptionsspektrum. Durch Heranziehen von Vergleichsdaten aus der Literatur können diese UV/Vis-Absorptionsbanden auf die Wechselwirkung mit Hg^{2+} zurückgeführt werden, wobei die UV/Vis-Bande bei 590 nm dem 2 : 1 TMK-Hg-Komplex zugeordnet werden kann.^[189] Entgegen den Erwartungen wird die maximale Absorbanz des 2 : 1 Komplexes erst bei einer Zugabe von 0.63 Äquivalenten an Hg^{2+} erreicht. Dies lässt vermuten, dass das verwendete TMK eine geringe Verunreinigung enthält, die zwar keine Absorption im UV/Vis-Bereich zeigt, aber mit Hg^{2+} komplexiert. Dafür können beispielsweise ein Vielzahl an Kationen und Anionen in Betracht gezogen werden, wobei diese keinen Einfluss auf die Lage der UV/Vis-Absorptionsmaxima der TMK-Hg-Komplexe ausüben.^[191] Durch die Zugabe weiterer Mengen an Hg^{2+} ist infolge der Bildung des 1 : 1 TMK-Hg-Komplexes eine batho-

chrome Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbande zu 597 nm, einhergehend mit einer Abnahme der Absorbanz, zu verzeichnen (Abb. 42B).^[189]

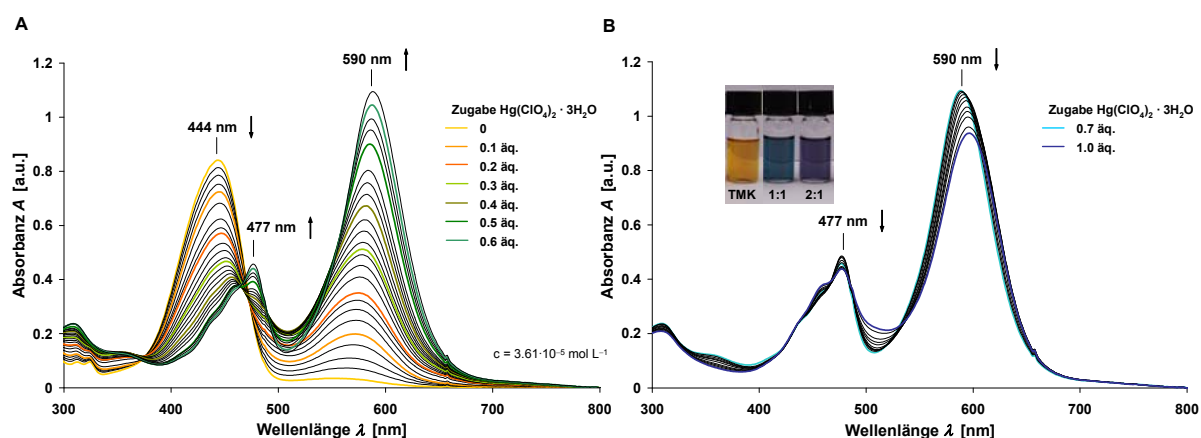


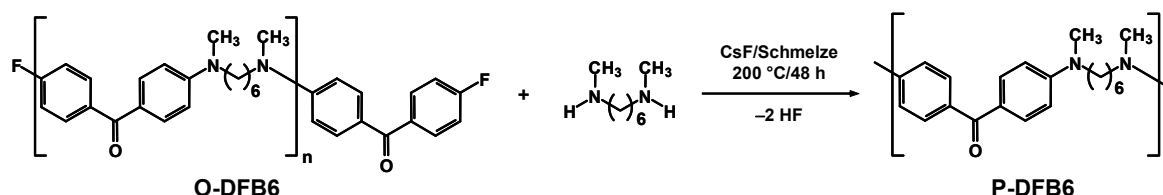
Abbildung 42: UV/Vis-Absorptionsspektren der Titration von TMK (in DCM) mit Quecksilber-perchlorat-trihydrat (in Acetonitril).

Für die Interpretation der UV/Vis-Absorptionsspektren der Titration von **O-DFB6-Thio** mit Quecksilber(II)perchlorat-trihydrat werden die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexbildung von **O-DFB6** und TMK mit Hg^{2+} herangezogen. Demzufolge können die Abnahme der UV/Vis-Bande bei 450 nm sowie das Auftreten der neuen Bande bei 610 nm auf die Wechselwirkung der Thioketon-Einheit mit Hg^{2+} zurückgeführt werden. Zudem zeigt sich eine Abnahme der UV/Vis-Absorptionsbande bei 358 nm, einhergehend mit der Zunahme der kurzwelligen UV/Vis-Bande bei 241 nm. Diese beobachtete Veränderung im UV/Vis-Spektrum verdeutlicht die Wechselwirkung der Benzophenon-Einheit mit Hg^{2+} .

Die Ergebnisse der UV/Vis-Titrations von **O-DFB6-Thio**, **O-DFB6** und TMK zeigen, dass es aufgrund der Teilfunktionalisierung gelungen ist das Komplexbildungsverhalten von **O-DFB6** und TMK in dem Oligomer **O-DFB6-Thio** zu vereinen.

3.1.3 Synthese polymerer aromatisch-aliphatischer Aminoketone

Analog zu der bereits beschriebenen erfolgreichen Synthese fluorendgruppen-tragender Oligomere erfolgte die Umsetzung zu polymeren AAK durch eine Schmelzpolykondensation des Oligomers **O-DFB6** mit *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD) unter Verwendung von CsF als Base (Schema 14).



Schema 14: Schmelzpolykondensation von Oligomer **O-DFB6** mit DMHD zur Synthese von **P-DFB6** bei 200 °C unter Verwendung von CsF als Base.

Bereits während der Reinigung konnte festgestellt werden, dass der Feststoff im Gegensatz zum Oligomer **O-DFB6** unlöslich in DCM und Chloroform ist. Deshalb wurde die Reaktionsschmelze zur Entfernung des CsF mit Wasser versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene braune Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

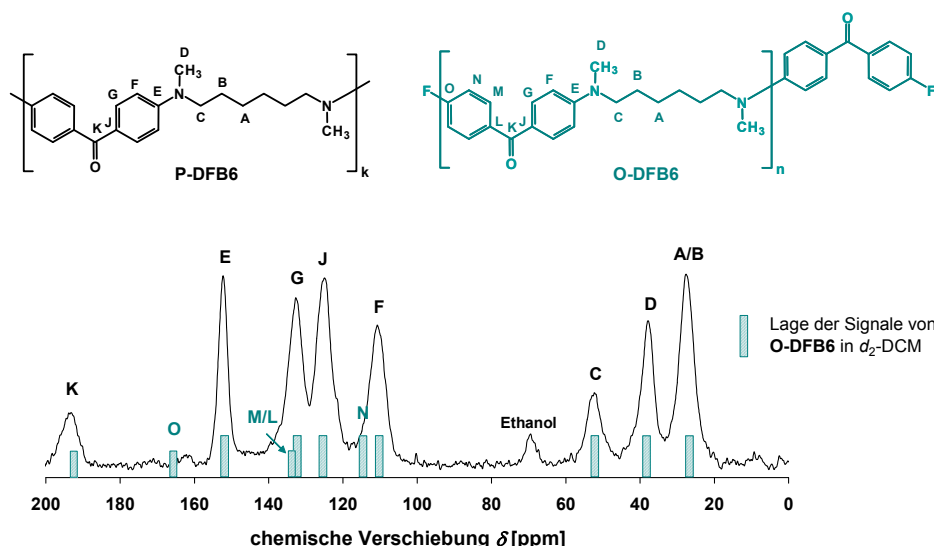


Abbildung 43: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Polymer **P-DFB6** mit Signalzuordnung. Gemessen wurde bei einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz. Zu Vergleichszwecken wurde die Lage der Signale im Flüssig- ^{13}C -NMR-Spektrum von **O-DFB6** in d_2 -DCM abgebildet.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Feststoffes **P-DFB6** in organischen Lösungsmitteln wie DMSO, DCM und Chloroform sowie in konz. Schwefelsäure wurde eine Untersuchung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **P-DFB6** (Abb. 43) werden bei 27.6 ppm, 37.9 ppm und 52.3 ppm die Signale der Methylen- und Methylgruppenkohlenstoffatome beobachtet. Im Tieffeld des Spektrums treten die Signale der Aromatenkohlenstoffatome der Wiederholungseinheit bei 110.7 ppm, 125.0 ppm, 132.7 ppm und 152.3 ppm auf. Das Signal für das Carbonylkohlenstoffatom erscheint bei 193.2 ppm. Das Auftreten eines zusätzlichen Signals bei 69.5 ppm spricht für das Vorhandensein von eingeschlossenem Ethanol.

Aufgrund der Problematik bei der Herstellung einer homogenen **P-DFB6**-KBr-Mischung erfolgte die IR-spektroskopische Untersuchung von **P-DFB6** in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) unter Verwendung eines Golden Gate Aufsatzes (Abb. 44).

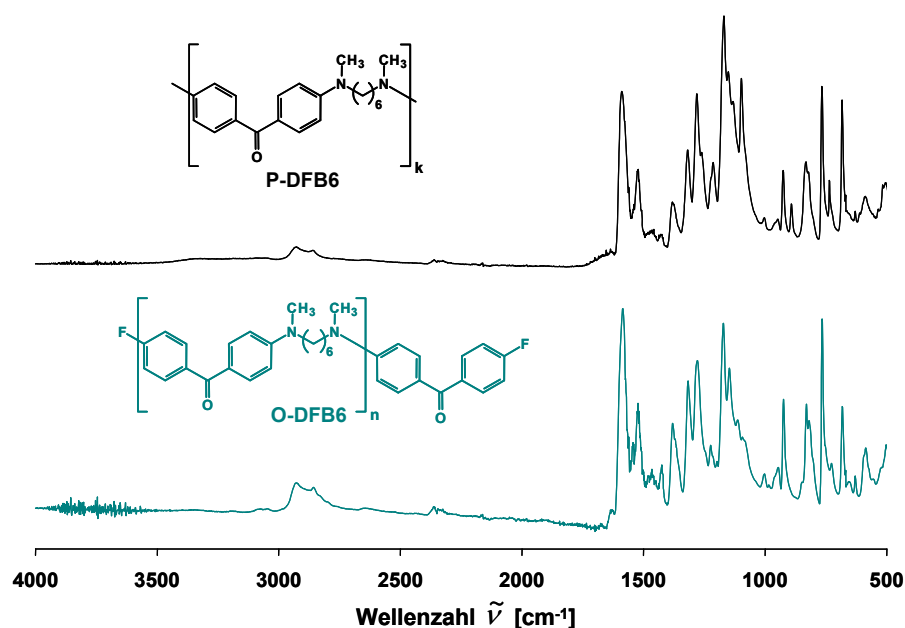


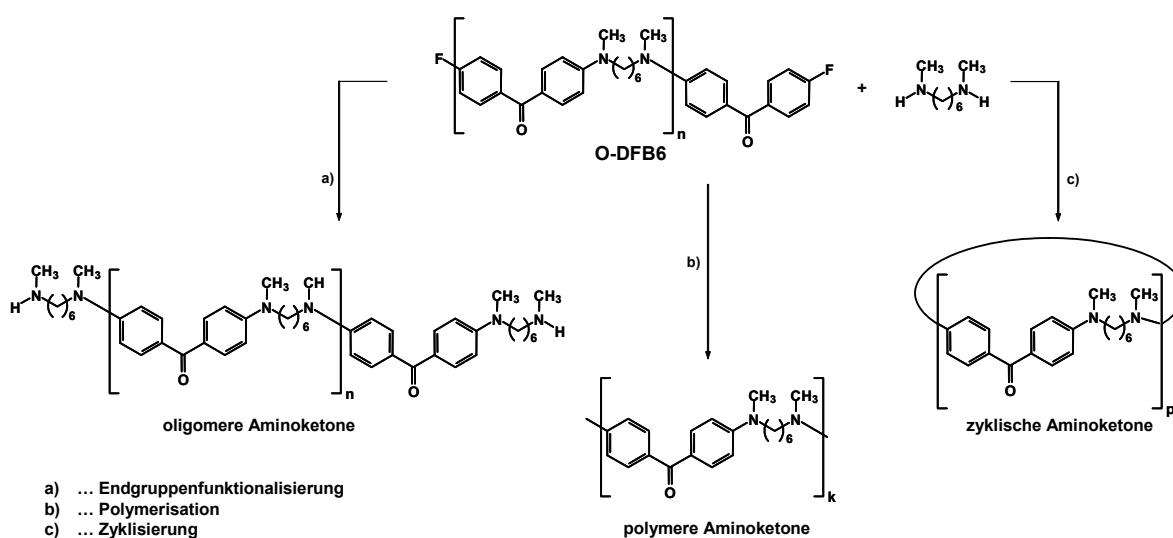
Abbildung 44: Vergleich zwischen den IR-Spektren von **O-DFB6** und **P-DFB6**, aufgenommen in abgeschwächter Totalreflexion mittels Golden Gate Messaufsatz.

Analog des Oligomers **O-DFB6** treten im Bereich von 3016–2795 cm^{-1} die Valenzschwingungsbanden der CH_3 - und CH_2 -Gruppen im Spektrum auf. Des Weiteren werden bei ca. 1591 cm^{-1} die Banden der Carbonylgruppe und der C=C-Valenzschwingung des aromatischen Ringes der Benzophenon-Einheit beobachtet.

Insgesamt konnte eine sehr gute Übereinstimmung der IR-Spektren von **P-DFB6** und **O-DFB6** festgestellt werden.

Wegen der Unlöslichkeit von **P-DFB6** in organischen Lösungsmitteln konnte allerdings weder eine Bestimmung der Molmasse durch GPC-Analyse noch eine Ermittlung der Produktzusammensetzung mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie erfolgen.

Bei näherer Betrachtung des Reaktionsverlaufes der S_NAr -Reaktion von **O-DFB6** mit DMHD wird deutlich, dass neben der Synthese polymerer Aminoketone auch die Bildung zyklischer oder oligomerer Aminoketone mit Amino-Endgruppen in Betracht gezogen werden müssen (Schema 15). Entsprechend der Ergebnisse der Reaktionsoptimierung (AAAK **R-DFB6**, Kapitel 3.1.1) weisen die durch Endgruppenfunktionalisierung erhaltenen Oligomere sowie die zyklischen Aminoketone eine sehr gute Löslichkeit in DCM auf. Eine nachfolgende Vernetzung oligomerer Aminoketone wird aufgrund fehlender Vernetzungsstellen ausgeschlossen. Demzufolge spricht die Unlöslichkeit von **P-DFB6** in organischen Lösungsmitteln für die Synthese polymerer Aminoketone.



Schema 15: Mögliche Reaktionsverläufe der Umsetzung von Oligomer **O-DFB6** mit DMHD in der Schmelze zur Synthese a) oligomerer, b) polymerer und c) zyklischer Aminoketone.

Um weitere Hinweise für eine mögliche polymere Struktur von **P-DFB6** zu erhalten, wurde die Glasübergangstemperatur T_G von **P-DFB6** mit DSC ermittelt. Diesbezüglich wurde **P-DFB6** einem Messzyklus mittels DSC unterworfen. Im Rahmen dieser zyklischen Messung wurde **P-DFB6** zunächst in einem Temperaturbereich

von 10–220 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ erwärmt (1. Aufheizen). Die aus der ersten Heizphase resultierende DSC-Kurve liefert eine Schmelztemperatur des Aminoketons **P-DFB6** von $T_S = 102$ °C. Der ersten Aufheizstufe folgt eine Abkühlphase, wobei die Temperatur von 220 °C mit einer Kühlrate von -10 K min⁻¹ auf 10 °C reduziert wird. Eine weitere Aufheizstufe im Bereich von 10–220 °C ermöglichte die Ermittlung der Glasübergangstemperatur von **P-DFB6**. Der Vergleich zwischen den DSC-Thermogrammen von **O-DFB6** und **P-DFB6** in Abb. 45 zeigt, dass infolge der Erhöhung der Glasübergangstemperatur von $T_G = 70$ °C zu $T_G = 90$ °C auf eine erfolgreiche Umsetzung von **O-DFB6** mit DMHD zu **P-DFB6** mit Polymercharakter zurückzuführen ist.

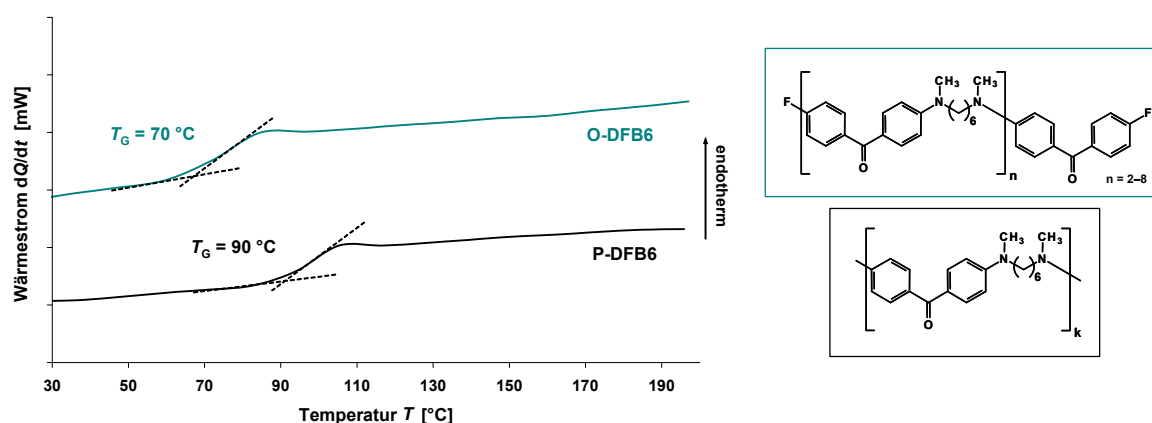


Abbildung 45: DSC-Thermogramme von **O-DFB6** und **P-DFB6**. Abgebildeter Temperaturbereich 30–200 °C; 10 K min⁻¹, N₂-Strom 50 mL min⁻¹.

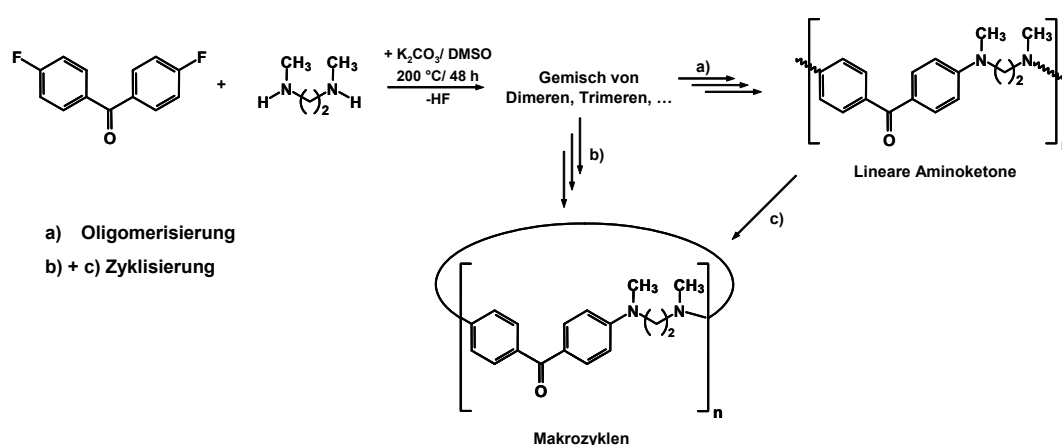
Auch die Ergebnisse der ¹³C{¹H}-CP-MAS-NMR- und IR-Spektroskopie belegen das Vorliegen der Wiederholungseinheit, so dass die eingeschränkte Löslichkeit sowie die Erhöhung der Glasübergangstemperatur für eine polymere Struktur von **P-DFB6** sprechen.

Die Umsetzung von **O-DFB6** mit DMHD in der Schmelze mit CsF als Base zum polymeren Aminoketon **P-DFB6** gelingt zwar, jedoch ist eine Molmassenbestimmung aufgrund der Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht möglich. **P-DFB6** ist für weitere Funktionalisierungsreaktionen nicht geeignet.

3.2 Zyklische, aromatisch-aliphatische Aminoketone

3.2.1 Synthese und Strukturcharakterisierung

Wie im Kapitel 3.1.1.1 beschrieben, führt die nucleophile aromatische Substitutionsreaktion von DFB bzw. BFB mit sekundären, aliphatischen Diaminen mit einer Spacerlänge von $m = 3, 6$ und 8 unter der Verwendung von DMSO als Lösungsmittel und K_2CO_3 als Base immer zu einem Gemisch aus zyklischen und linearen Aminoketonen. Eine Trennung der Gemische war jedoch weder durch Flashchromatographie noch durch präparative HPLC erfolgreich. Demzufolge wurde bei der Umsetzung von DFB mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin (DMED) unter identischen Reaktionsbedingungen aufgrund der Konkurrenzreaktion (Zyklisierung) ebenfalls ein Gemisch bestehend aus zyklischen und linearen Aminoketonen erwartet (Schema 16).

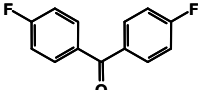
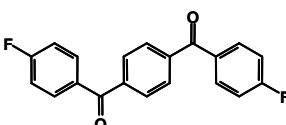
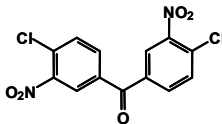


Schema 16: Reaktionsprinzip der nucleophilen aromatischen Substitution von DFB mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin (DMED) zur Synthese a) linearer und b) + c) zyklischer Aminoketone.

Die geringe aliphatische Kettenlänge des DMED ($m = 2$) lässt einerseits eine hohe Rigidität der resultierenden AAK erwarten. Andererseits könnte die Verringerung der Flexibilität eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens der AAK bewirken, wodurch eventuell eine Trennung des Gemisches zyklischer und linearer Aminoketone möglich wird. Deshalb wurde die nucleophile aromatische Substitution von aromatischen Ketonen mit DMED in DMSO unter Verwendung von K_2CO_3 als Base näher untersucht.

Als aromatische Monomerkomponente wurden 4,4'-Difluorbenzophenon (DFB), 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (BFB) und 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon (DCDNB) ausgewählt. Die Aufarbeitung der erhaltenen Feststoffe **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2** erfolgte durch konsekutive Soxhlet-Extraktion mit Wasser, 2-Propanol und DCM. Einen Überblick zu Ausbeuten und Schmelztemperaturen der erhaltenen Feststoffe liefert Tab. 12.

Tabelle 12: Übersicht der Ausbeuten und Schmelztemperaturen von **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2**.

Bez.	eingesetztes Keton	Ausbeute [%]	T_s ¹⁾ [°C]
Z-DFB2		58	212
Z-BFB2		86	326
Z-DCDNB2		12	176

¹⁾ ... Bestimmung durch DSC

Löslichkeitsuntersuchungen zeigten, dass lediglich in starken Säuren wie etwa konz. Schwefelsäure, konz. Salzsäure und 2,2,2-Trifluoressigsäure sowie in dem stark aciden 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) eine gute Löslichkeit von **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2** vorliegt.

Die Feststoffe **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2** wurden ebenfalls mittels der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass **Z-DFB2** aus einem Gemisch zyklischer Aminoketone mit einer Ringgröße von $n = 2-7$ besteht (Abb. 46), wobei die Zyklen geringer Ringgröße ($n = 2$ und 3) den Hauptanteil bilden. Massenpeaks linearer Aminoketone mit Amino- oder Fluor-Endgruppen treten nicht auf. Das Massenspektrum von **Z-BFB2** zeigt ebenfalls nur Massenpeaks zyklischer Aminoketone (Z_2-Z_4). Die Massenpeaks der Zyklen mit $n = 2$ treten am intensivitätsstärksten auf. Von **Z-DCDNB2** konnte kein Massenspektrum erhalten werden.

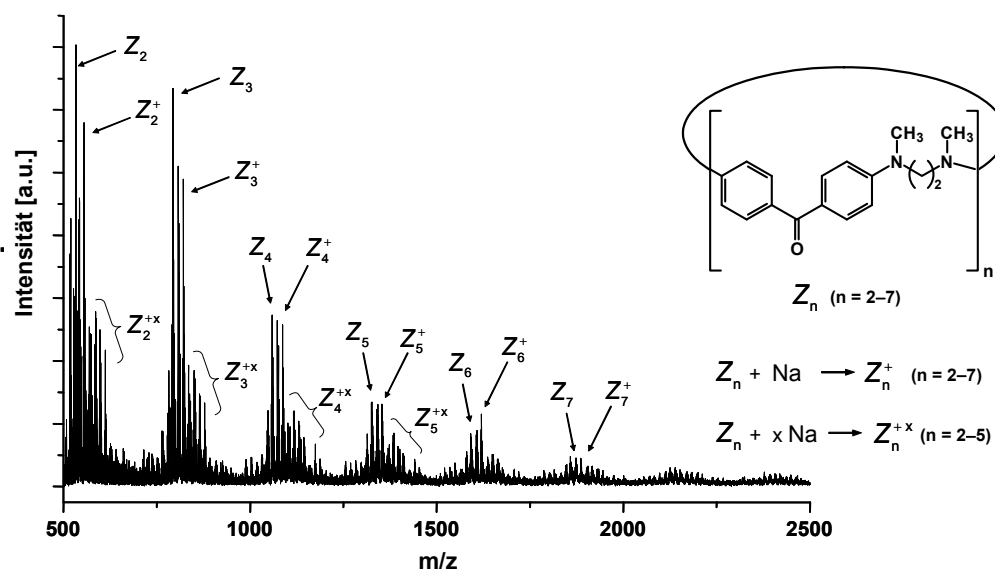


Abbildung 46: MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes **Z-DFB2** (Lösungsmittel: HFIP, Dotierungsmittel: Natriumtrifluoracetat, Matrix: Dithranol).

Des Weiteren wurden die Zyklengemische mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Abb. 47 zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **Z-DFB2** mit der entsprechenden Zuordnung der Signale. Als Vergleichsdaten dienen das Flüssig- ^{13}C -NMR-Spektrum in d_2 -DCM sowie das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von reinem MK.

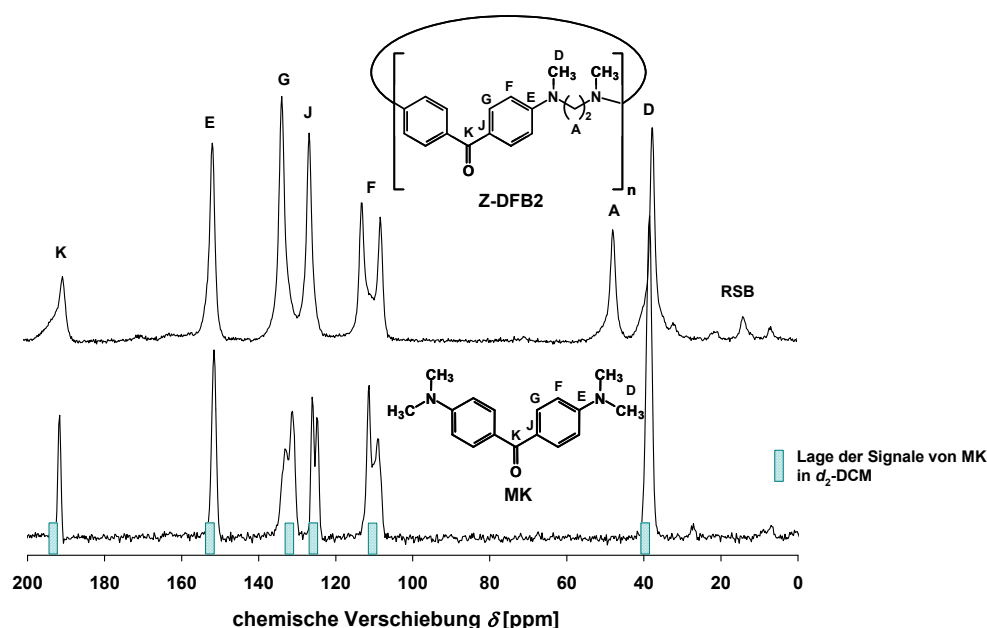


Abbildung 47: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (12.0 kHz) vom Zyklengemisch **Z-DFB2** und MK. Zu Vergleichszwecken wurde die Lage der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von MK in d_2 -DCM abgebildet.

Die Kohlenstoffatomsignale der Methyl- und Methylengruppen treten bei 37.3 ppm und 47.5 ppm im Spektrum auf. Im Bereich von 107.6–151.1 ppm erscheinen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome, wobei für die Kohlenstoffatome F zwei Signale im Spektrum von **Z-DFB2** auftreten. Das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms wird bei 189.9 ppm beobachtet. Im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von reinem MK werden ebenfalls Aufspaltungen von Signalen beobachtet. Von reinem MK lag bislang keine Röntgeneinkristallstrukturanalyse vor.

Um Hinweise zur strukturellen Anordnung von MK im Feststoff zu erhalten, wurde MK mit Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden geeignete Kristalle von MK für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhalten. MICHLERS Keton kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe *P2* (1)/*c*. Die asymmetrische Einheit besitzt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, welche im Folgenden als MKa (C1–C17) und MKb (C18–C34) bezeichnet wurden (Abb. 48).

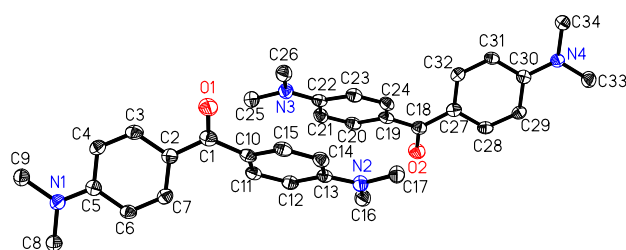


Abbildung 48: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von MICHLERS Keton.

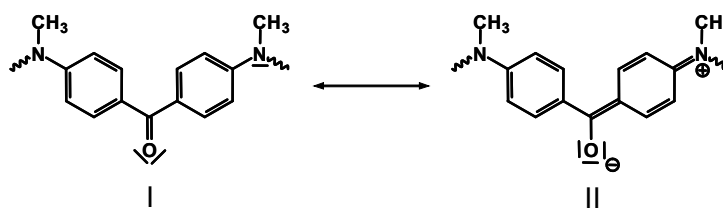
Die aromatischen Ringe liegen wie Abb. 49 zeigt nicht planar zueinander, sondern sind gegeneinander verdrillt. Die ausgewählten Torsionswinkel in Tab. 13 zeigen die unterschiedliche Verdrillung der Moleküle MKa und MKb.

Tabelle 13: Ausgewählte Torsionswinkel von MK.

Torsionswinkel [°]			
MKa		MKb	
O1-C1-C2-C7	–154.0(18)	O2-C18-C19-C24	150.6(18)
O1-C1-C10-C15	25.9(3)	O2-C18-C27-C28	–24.2(3)
C10-C1-C2-C7	26.7(3)	C27-C18-C19-C24	–29.5(3)
C2-C1-C10-C11	33.3(3)	C19-C18-C27-C32	–26.1(3)
C6-C5-N1-C9	176.4(16)	C21-C22-N3-C26	–178.5(17)
C12-C13-N2-C17	176.6(17)	C29-C30-N4-C34	–179.1(16)

Da MK zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit aufweist, werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von MK, im Vergleich zum entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektrum in d_2 -DCM, Aufspaltungen von Kohlenstoffatomsignalen detektiert. Die Ergebnisse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie stehen daher im Einklang mit denen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

Die geringe Zyklengröße ($n = 2$ und 3) von **Z-DFB2** und die gehinderte Rotation um die C-N-Einfachbindung bedingt ebenfalls das Vorliegen starrer Systeme. Es wird vermutet, dass die Einschränkung der freien Rotation um die N-C-Einfachbindung eines Ringes aufgrund der stärkeren Beteiligung einer hochpolaren Grenzstruktur (Schema 17) ebenfalls zu einer Nichtäquivalenz der aromatischen C-Atome F führt, verdeutlicht durch das Auftreten unterschiedlicher Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **Z-DFB2**. Wahrscheinlich trägt die Grenzstruktur II von **Z-DFB2** sehr stark zur Mesomerie des Gesamtsystems durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei.



Schema 17: Resonanzstabilisierung von **Z-DFB2**.

Die geringe Signalbreite der Kohlenstoffatomsignale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **Z-DFB2** (Abb. 17) deutet auf einen hohen kristallinen Anteil von **Z-DFB2** hin, was durch die Ermittlung des Kristallinitätsgrades $K = 69\%$ von **Z-DFB2** mittels DSC-Untersuchungen bestätigt wird.

Das Gemisch zyklischer Aminoketone **Z-DFB2** wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in Wasser ausgefällt und mit Natronlauge neutralisiert. Aufgrund der breiten Signale im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des umgefällten Produktes **Z-DFB2-H₂SO₄** (Abb. 49) kann auf das Vorliegen eines amorphen Feststoffes geschlossen werden. Der geringe Kristallinitätsgrad von $K = 10\%$ von **Z-DFB2-H₂SO₄** bestätigt dies. Die beobachtete Aufspaltung der Signale der Kohlenstoffatome F im Festkörper- ^{13}C -Spektrum von **Z-DFB2** wird bei **Z-DFB2-H₂SO₄** nicht beobachtet. Dieses Ergebnis untermauert, dass die beobachtete Aufspaltung des Signals der Kohlenstoffatome F auf die bereits diskutierte strukturelle Anordnung im Feststoff zurückzuführen ist.

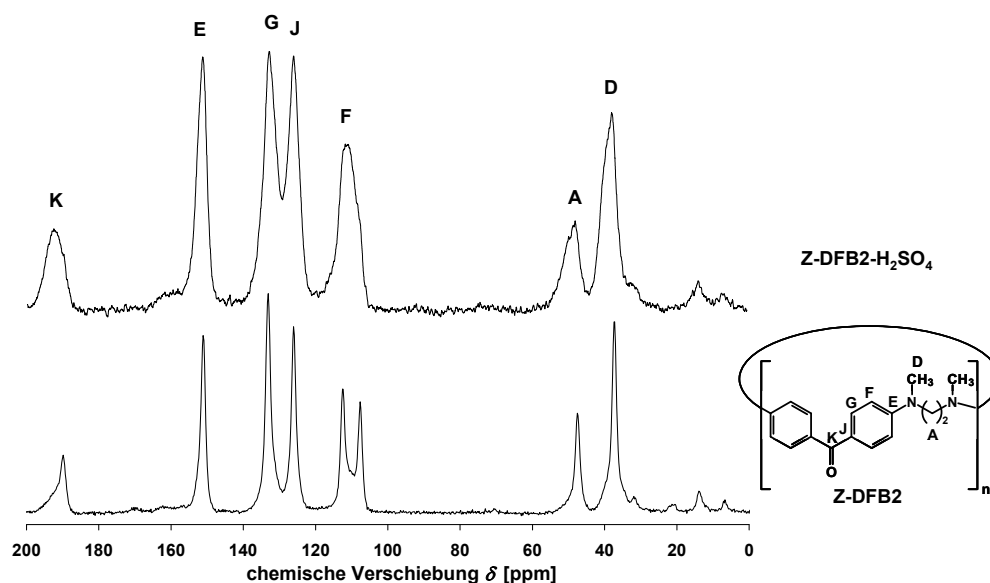


Abbildung 49: Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (12.0 kHz) von **Z-DFB2** und des umgefällten Feststoffes **Z-DFB2-H₂SO₄**.

Aus der quantitativen Elementzusammensetzung von **Z-DFB2** und **Z-BFB2** resultierte stets ein geringerer Kohlenstoffgehalt im Vergleich zum theoretisch berechneten Wert. Um weitere Anhaltspunkte für die abweichende Elementaranalyse zu erhalten, wurde ein ^{19}F -CP-MAS-NMR-Spektrum von **Z-DFB2** aufgenommen (Abb. 50).

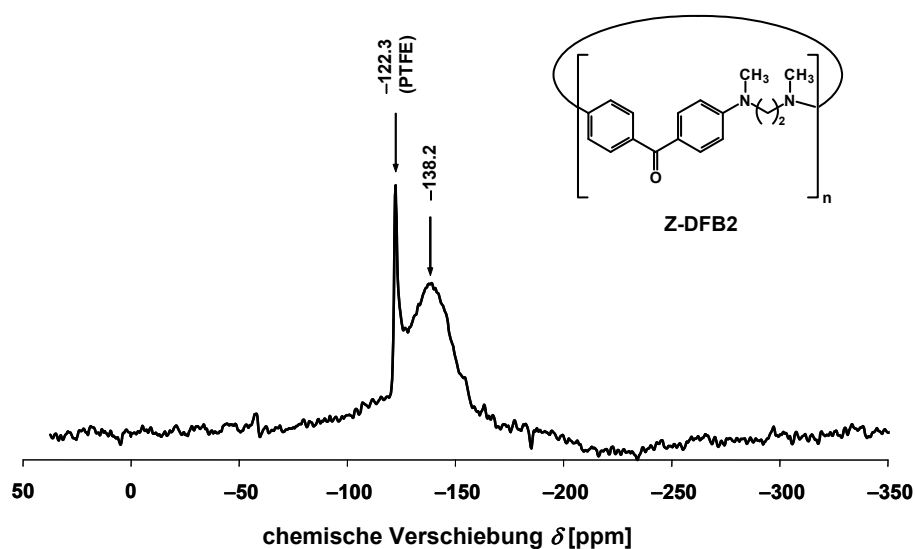


Abbildung 50: ^{19}F -CP-MAS-NMR-Spektrum (30 kHz) des Gemisches zyklischer Aminoketone **Z-DFB2**.

Der Feststoff **Z-DFB2** enthält zum einen Spuren von Polytetrafluorethylen (PTFE, $\delta = -122$ ppm)^[192] und zum anderen eine weitere Fluorkomponente (-138 ppm). Die Verunreinigung durch PTFE (Magnetrührer, Teflonhülsen) konnte durch Lösen in HFIP und anschließender Mikrofiltration entfernt werden. Aufgrund der Breite des Fluorsignals wird vermutet, dass diese Fluorverbindung im Gemisch zyklischer Aminoketone eingebaut ist.

Da neben der Aufspaltung des Kohlenstoffsignals F keine weiteren zusätzlichen Signale im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum detektiert wurden, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der enthaltenen Fluorverbindung um eine anorganische Substanz handeln könnte. Dabei könnte zum einen das bei der HF-Abfangreaktion gebildete KF in Betracht gezogen werden. Zum anderen wäre es denkbar, dass unumgesetztes HF mit dem Glasgefäß unter Bildung von SiF_6^{2-} reagiert haben könnte. Auch eine Protonierung des Stickstoffatoms der Aminogruppe durch HF kann nicht ausgeschlossen werden. Um genauere Aussagen treffen zu können, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. So konnte durch ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie das Vorhandensein von Si-Verbindungen nicht bestätigt werden. Die Untersuchung mittels XPS zeigte ebenfalls, dass kein Silizium oder Kalium enthalten ist. Die gefundenen Fluorpeaks deuten jedoch auf die Anwesenheit von anorganischen Fluoriden und nicht auf organisch gebundenes Fluor hin.

Demzufolge wurde für die Auswertung der Elementaranalysen von **Z-DFB2** und **Z-BFB2** das Vorhandensein von HF einbezogen. Tab. 14 zeigt die Ergebnisse der ermittelten und der theoretisch berechneten Elementzusammensetzung von **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2**.

Tabelle 14: Ergebnisse der Untersuchung der Elementzusammensetzung von **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2**.

Zyklus	gemessene Element- zusammensetzung [%]			berechnete Element- zusammensetzung [%]		
	C	H	N	C	H	N
Z-DFB2 (n = 2) + 1 × HF	74.41	6.91	9.88	73.89	6.75	10.13
Z-BFB2 (n = 2) + 1 × HF	75.36	6.05	7.34	75.77	5.96	7.36
Z-DCDNB2	57.73	4.75	15.51	57.30	4.53	15.72

Aus den Ergebnissen in Tab. 14 lässt sich unter Einbeziehung von HF im Fehlerbereich eine sehr gute Übereinstimmung der C/H/N-Gehalte von **Z-DFB2** und **Z-BFB2** ableiten. Zudem wird ersichtlich, dass bei **Z-DCDNB2** keine Adduktbildung vorliegt. Dies lässt sich auf den großen sterischen Anspruch der *ortho*-ständigen Nitrogruppe zurückführen.

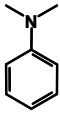
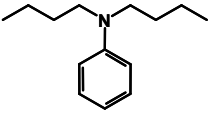
Die S_NAr -Reaktion von DFB und BFB mit DMED in Lösung unter Verwendung von K_2CO_3 als Base stellt ein elegantes Verfahren zur Synthese zyklischer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone mit Ausbeuten von 58–85 % dar. Des Weiteren spricht die sehr gute Übereinstimmung der berechneten und ermittelten Elementzusammensetzung von **Z-DCDNB2** für eine erfolgreiche Umsetzung zu zyklischen Aminoketonen mit Nitrofunktionalitäten. Eine Bestimmung der Zyklengröße war allerdings weder durch MALDI-TOF noch mittels ESI-Massenspektrometrie möglich.

3.2.2 Funktionalisierung zu Kristallviolett-Derivaten

Für die Funktionalisierung des Zyklengemisches **Z-DFB2** zu Kristallviolett-Derivaten wurde die Umsetzung mit *N,N*-Dialkylanilinen, analog der Synthese von **O-DFB6-KV**, herangezogen. Als Funktionalisierungsreagenzien wurde *N,N*-Dimethylanilin (DMA) und *N,N*-Dibutylanilin (DBA) eingesetzt.

Infolge der Verstärkung des *push-pull*-Charakters sowie der Vergrößerung des konjugativen Systems lässt sich die Umsetzung durch einen Farbumschlag der Reaktionsmischung von gelb nach violett-blau (**Z-DFB2**) leicht visuell verfolgen. Die Entfernung unumgesetzter *N,N*-Dialkylaniline aus dem Reaktionsgemisch erfolgte mittels Wasserdampfdestillation. Die Rohprodukte wurden im Anschluss zur Reinigung in konz. Salzsäure gelöst und durch Zugabe von Natronlauge bis zu einem pH-Wert der Lösung von 6.7–6.9 ausgefällt. Einen Überblick der erhaltenen Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der funktionalisierten zyklischen Aminoketone **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa** liefert Tab. 15.

Tabelle 15: UV/Vis-Absorptionsmaxima, massebezogene Absorptionskoeffizienten bei 593 nm und 600 nm sowie ermittelte Substitutionsgrade der funktionalisierten zyklischen Aminoketone **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa**.

Bez. der funkt. Zyklen	eingesetzter Zyklus	eingesetztes Anilinderivat	λ_{\max} [nm] in DCM	ε'_{MK} [L g ⁻¹ cm ⁻¹] ε'_{KV} [L g ⁻¹ cm ⁻¹]	S [%] ¹⁾
Z-DFB2-KV	Z-DFB2		358	19.5	31
			593	103.6	63
					62
Z-DFB2-KVa	Z-DFB2		358	24.6	36
			600	94.5	46
					63

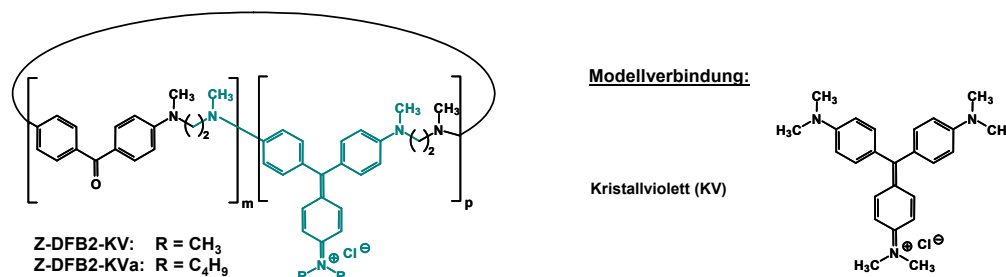
¹⁾ ... Methode 1: ermittelt nach Gl. 6,

²⁾ ... Methode 2: ermittelt über Verhältnis von $\varepsilon'_{\text{KV}}/\varepsilon'_{\text{MK}}$

³⁾ ... Methode 3: ermittelt durch NMR-Spektroskopie

Die aus der Umsetzung von **Z-DFB2** resultierenden zyklischen Triphenylmethanfarbstoffe **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa** weisen eine gute Löslichkeit in DCM, DMF und Ethanol auf, weshalb die Ermittlung des massebezogenen Absorptionskoeffizienten ε' durch UV/Vis-Spektroskopie sowie die Berechnung des Substitutionsgrades *S* nach Gl. 6 möglich war. Als Modellverbindung wurde aufgrund der

strukturellen Ähnlichkeit zur Repetiereinheit von **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa** Kristallviolett verwendet (Schema 18). Die erhaltenen Substitutionsgrade liegen für **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa** im Bereich von 31–36 % (siehe Tab. 15, Methode 1).



Schema 18: Wahl der Modellverbindungen Kristallviolett (KV) zur Bestimmung des Substitutionsgrades der zyklischen Aminoketone **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa**.

Um vergleichende Aussagen treffen zu können, wurde der Substitutionsgrad von **Z-DFB2-KV** in Analogie zu **O-DFB6-KV** NMR-spektroskopisch ermittelt. Durch die Auswertung der Integralverhältnisse der Signale der aromatischen H-Atome N und G im ¹H-NMR-Spektrum von **Z-DFB2-KV** wurde ein Substitutionsgrad von $S_{\text{NMR}} = 62 \%$ bestimmt. Dieser ist signifikant höher als der mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelt Substitutionsgrad von $S_{\text{UV/Vis}} = 31 \%$. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass Kristallviolett als Modellverbindung zur Bestimmung des Substitutionsgrades von **Z-DFB2-KV** mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht herangezogen werden kann. Aufgrund der starken Abhängigkeit des molaren Absorptionskoeffizienten von Kristallviolett von der Natur des Lösungsmittels ist es denkbar, dass die zyklische Struktur von **Z-DFB2-KV** und die damit verbundene schlechtere Solvation zur Bestimmung eines zu geringen massebezogenen Absorptionskoeffizienten von **Z-DFB2-KV** führt.^[193] Für die Bestimmung des Substitutionsgrades von **Z-DFB2-KV** wurde deshalb das Verhältnis der massebezogenen Absorptionskoeffizienten der KV- sowie der MK-Einheit in **Z-DFB2-KV** herangezogen. Aus dem Verhältnis der molaren Absorptionskoeffizienten von KV ($\epsilon_{\text{KV}} = 1.5273 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und MK ($\epsilon_{\text{MK}} = 0.3654 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) geht ein Wert von 4.2 hervor. Das bedeutet, dass bei einem Verhältnis von $\epsilon_{\text{KV}}/\epsilon_{\text{MK}} = 4.2$ ein Substitutionsgrad von 50 % vorliegt. Demzufolge kann aus dem Verhältnis der massebezogenen Absorptionskoeffizienten der KV- ($\epsilon'_{\text{KV}} = 0.1036 \cdot 10^3 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie der MK-Einheit ($\epsilon'_{\text{MK}} = 0.0195 \cdot 10^3 \text{ L g}^{-1}$)

cm^{-1}) von **Z-DFB2-KV** mit einem Wert von 5.3 auf einen Substitutionsgrad von $S = 63 \%$ geschlossen werden. Der so ermittelte Substitutionsgrad zeigt im Fehlerbereich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem durch NMR-Spektroskopie bestimmte Substitutionsgrad. Bei **Z-DFB2-KVa** werden nach den drei unterschiedlichen Methoden ebenfalls Substitutionsgrade im Bereich von 36–63 % ermittelt, wobei die größere Differenz zwischen den Substitutionsgraden der Methoden 2 und 3 (Tab. 15) auf den Einfluss der längeren *N*-Alkylkette ($R = n\text{-Bu}$) auf die Solvation der KV-Einheit zurückgeführt wird.

Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren in Lösung war aufgrund der unzureichenden Löslichkeit von **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa** in $d_2\text{-DCM}$ nicht möglich. Deshalb wurde eine Untersuchung mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Abb. 51 zeigt beispielhaft das Festkörper-NMR-Spektrum von **Z-DFB2-KV** mit der entsprechenden Zuordnung der Signale.

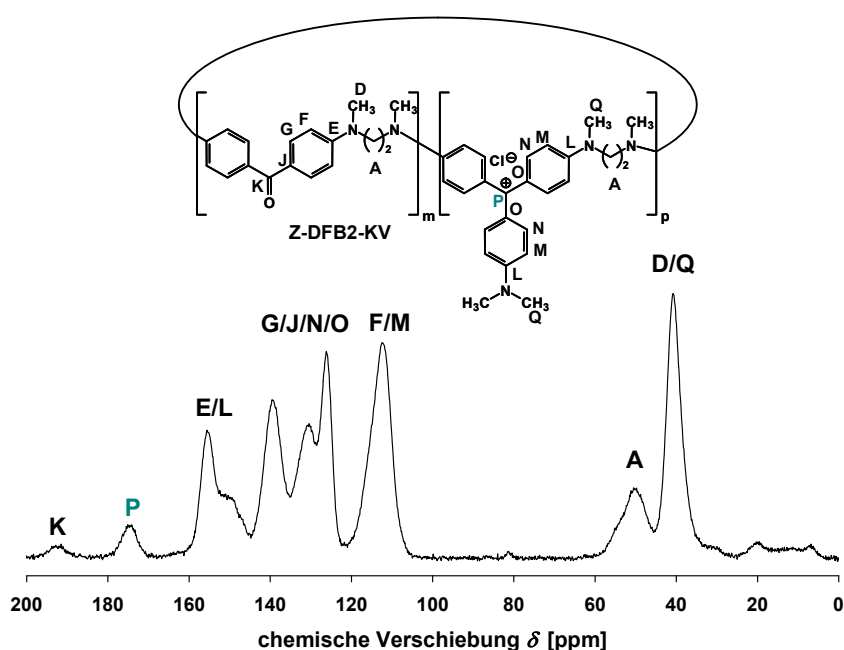


Abbildung 51: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (12.5 kHz) von **Z-DFB2-KV** mit entsprechender Zuordnung der Signale.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum treten die Signale der Kohlenstoffatome der Methylen- und Methylgruppen bei 40.8 ppm und 51.1 ppm auf. Im Bereich von 112.4–155.5 ppm liegen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome. Aufgrund

der Teilfunktionalisierung werden zusätzlich bei 174.1 ppm und 191.4 ppm die Signale der Kohlenstoffatome des Carbokations sowie der Carbonylgruppe im Spektrum beobachtet.^[187,188]

Die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von **Z-DFB2-KV** ($\lambda_{\text{max,DCM}} = 593 \text{ nm}$) und **O-DFB6-KV** ($\lambda_{\text{max,DCM}} = 592 \text{ nm}$) verdeutlichen, dass die Struktur des Grundgerüsts (zyklisch, linear) keinen Einfluss auf die Lage der UV/Vis-Absorptionsmaxima der Kristallviolett-Einheit ausübt. Aufgrund der schlechteren Solvation der zyklischen KV-Derivate konnte Kristallviolett nicht als Modellverbindung zur Bestimmung des Substitutionsgrades von **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa** herangezogen werden. Die Ermittlung der Substitutionsgrade erfolgte deshalb NMR-spektroskopisch sowie über das Verhältnis der massebezogenen Absorptionskoeffizienten der KV- und der MK-Einheit.

Da im oligomeren KV-Derivat **O-DFB6-KV** die Fluorbenzophenon-Endgruppen nicht funktionalisiert werden können, ist der ermittelte Substitutionsgrade von **Z-DFB2-KV** mit $S = 31\text{--}63 \%$ erwartungsgemäß höher als der von **O-DFB6-KV** mit $S = 22\text{--}33 \%$.

3.2.2.1 Untersuchung solvatochromer Eigenschaften

Der zyklische Triphenylmethanfarbstoff **Z-DFB2-KV** enthält sowohl Amino- (+*M*-Substituent) als auch Carbonylgruppen (–*M*-Substituent) über die die Möglichkeit der Resonanzstabilisierung besteht. Infolge des ausgeprägten *push-pull*- π -Elektronensystems sowie der Teilfunktionalisierung werden solvatochrome Eigenschaften des zyklischen Aminoketons **Z-DFB2-KV** erwartet.

Zur Untersuchung der solvatochromen Eigenschaften von **Z-DFB2-KV** wurde der Einfluss der Natur des verwendeten Lösungsmittels auf die Lage der UV/Vis-Absorptionsbanden mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben gezeigt, dass vor allem ausgeprägte Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln mit *HBD*-Fähigkeit, hoher Dipolarität/Polarisierbarkeit und hoher Polarität, widerspiegelt durch den $E_{\text{T}}(30)$ -Wert, beobachtet werden. Einen Überblick der verwendeten Lösungsmittel sowie die Wellenzahlen der UV/Vis-Absorptionsbanden von **Z-DFB2-KV** liefert Tab. 16.

Tabelle 16: Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung von **Z-DFB2-KV** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die angegebenen Werte für α , π^* und $E_T(30)$ wurden der Literatur [194] entnommen.

LM	α	π^*	$E_T(30)$	Z-DFB2-KV	
				$\tilde{\nu}_{\max}(1) \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}(2)$ 10^{-3} [cm ⁻¹]
Chloroform	0.20	0.58	39.1	27.93	17.04
Dichlormethan	0.13	0.82	40.7	27.93	16.86
N,N-Dimethylformamid	0.00	0.88	43.8	27.70	16.75
Dimethylsulfoxid	0.00	1.00	45.1	27.47	16.75
N-Methylformamid	0.62	0.90	54.1	27.70	17.09
Methanol	0.98	0.60	55.4	27.40	17.01
Formamid	0.71	0.97	56.6	27.10	17.42
2,2,2-Trifluorethanol	1.51	0.73	59.8	26.53	16.98
1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol	1.96	0.65	65.3	25.06	17.04

In allen verwendeten Lösungsmitteln treten sowohl die aus einem n- π^* - und π - π^* -Übergang resultierende UV/Vis-Absorptionsbande der MICHLERS Keton-Einheit^[94] (1) als auch die UV/Vis-Absorptionsbande der Kristallviolett-Einheit (2) im Spektrum von **Z-DFB2-KV** auf.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **Z-DFB2-KV** in DCM, DMSO sowie in HFIP in Abb. 52 verdeutlichen, dass die Absorptionsbande 1, entsprechend MICHLERS Keton, mit Zunahme des $E_T(30)$ -Wertes des Lösungsmittels eine bathochrome Verschiebung erfährt.

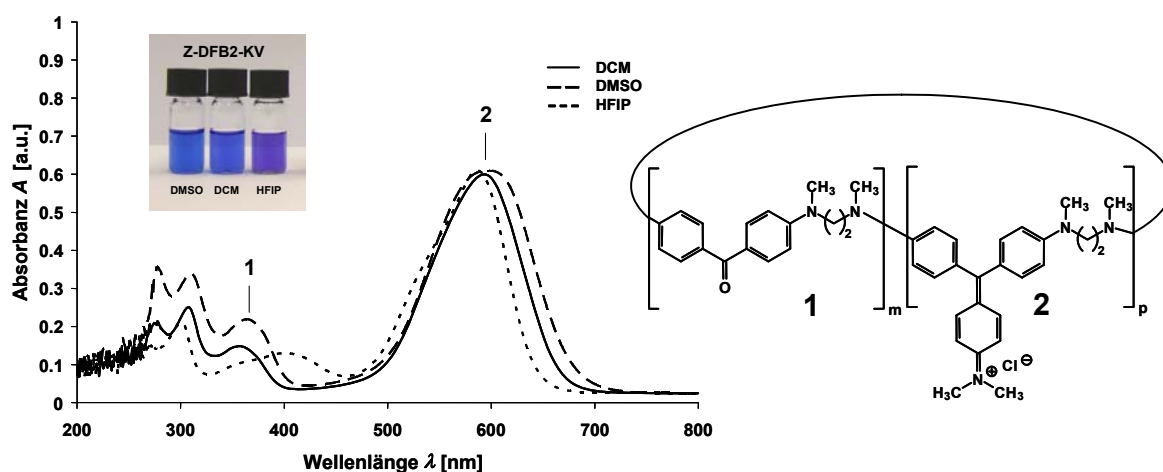


Abbildung 52: UV/Vis-Absorptionsspektren von **Z-DFB2-KV** in DCM, DMSO und HFIP.

Die UV/Vis-Absorptionsbande 2 hingegen wird mit Abnahme der Dipolarität/Polarisierbarkeit π^* des Lösungsmittels hypsochrom, zu kleinerer Wellenlänge, verschoben. Die Lösungsmittel *N*-Methylformamid sowie Formamid können bei der Interpretation der Lage der Absorptionsbande 2 aufgrund der beobachteten breiten UV/Vis-Bande bei 17.12 cm^{-1} (584 nm) und 17.42 cm^{-1} (574 nm) nicht berücksichtigt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass das funktionalisierte Zyklengemisch **Z-DFB2-KV** aufgrund der Teilfunktionalisierung zwei chromophore Einheiten enthält. Diese zeigen ein unterschiedliches solvatochromes Verhalten in Abhängigkeit der Polarität sowie der Dipolarität/Polarisierbarkeit π^* der verwendeten Lösungsmittel. Allerdings sind aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit von **Z-DFB2-KV** nur wenige Lösungsmittel nutzbar, so dass eine Korrelationsanalyse nicht sinnvoll ist.

3.2.2.2 Untersuchung des Einflusses verschiedener Anionen mittels UV/Vis-Spektroskopie

Wie bereits im Kapitel 2.7 beschrieben, zeigen TPM-Farbstoffe wie Kristallviolett ein sensibles Verhalten gegenüber Anionen wie OH^- und CN^- . Demzufolge stand die Untersuchung des funktionalisierten zyklischen Aminoketones **Z-DFB2-KV** hinsichtlich dieser Eigenschaft im Mittelpunkt des Interesses.

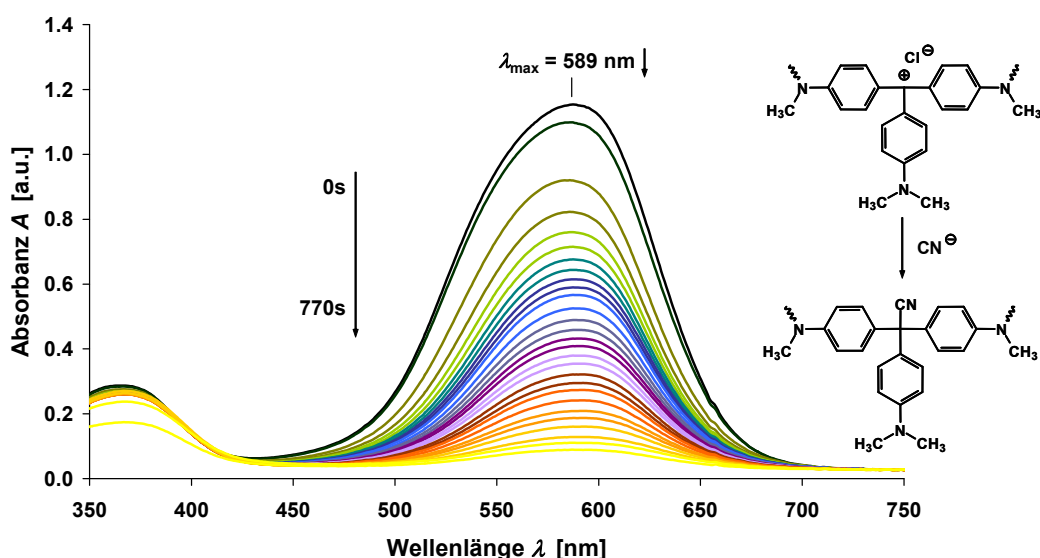


Abbildung 53: UV/Vis-Absorptionsspektrenserie aufgenommen während der Reaktion von **Z-DFB2-KV** (in Methanol/DCM (95/5)) mit einer methanolischen Lösung von *n*-Tetrabutylammoniumcyanid.

Aufgrund der Bildung der entsprechenden Leukoverbindung, einhergehend mit einer Abnahme der Absorbanz der UV/Vis-Absorptionsbande, kann der Reaktionsverlauf UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden.

Für die Untersuchung wurde eine Lösung von **Z-DFB2-KV** in Methanol/DCM (95/5, $c = 4.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) verwendet und mit einem 20fachen Überschuss (bezogen auf die KV-Einheit, $S = 62 \%$) des entsprechenden *n*-Tetrabutylammoniumsalzes versetzt.

Abb. 53 zeigt den zeitlichen Verlauf der Änderung der UV/Vis-Absorption von **Z-DFB2-KV** nach Zugabe von 180 μL einer methanolischen Lösung von *n*-Tetrabutylammoniumcyanid ($c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$). Die zu beobachtende Abnahme der Absorbanz bei $\lambda_{\text{max}} = 589 \text{ nm}$ verdeutlicht das sensitive Verhalten von **Z-DFB2-KV** gegenüber Cyanidionen. Im Gegensatz zu Kristallviolett kommt es im Verlauf der Reaktion zum Ausfallen des zyklischen Leukonitrils **Z-DFB2-KV-CN**. Dieses konnte durch Absaugen aus dem Reaktionsgemisch isoliert und mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht werden (siehe Abb. 54).

Im Zuge der Leukonitrilbildung kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte der benachbarten Kohlenstoffatome, wodurch eine Hochfeldverschiebung des Kohlenstoffatoms P zu verzeichnen ist. Das Signal des Carbokations wird im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **Z-DFB2-KV-CN** nicht mehr beobachtet.

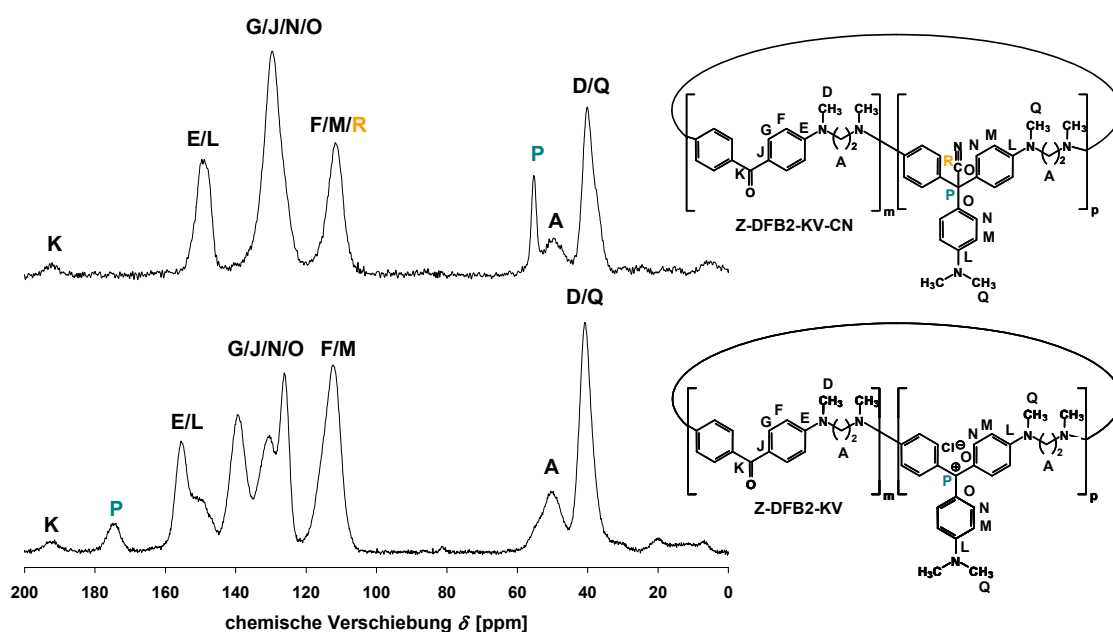


Abbildung 54: Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von **Z-DFB2-KV** (12.5 kHz) und **Z-DFB2-KV-CN** (12.0 kHz).

Ferner bestätigt das Auftreten der CN-Valenzschwingungsbande bei 2229 cm^{-1} im IR-Spektrum von **Z-DFB2-KV-CN** das Ergebnis der Festkörper-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Cyaniderkennung durch Ausbildung einer kovalenten Bindung (Abb. 55).

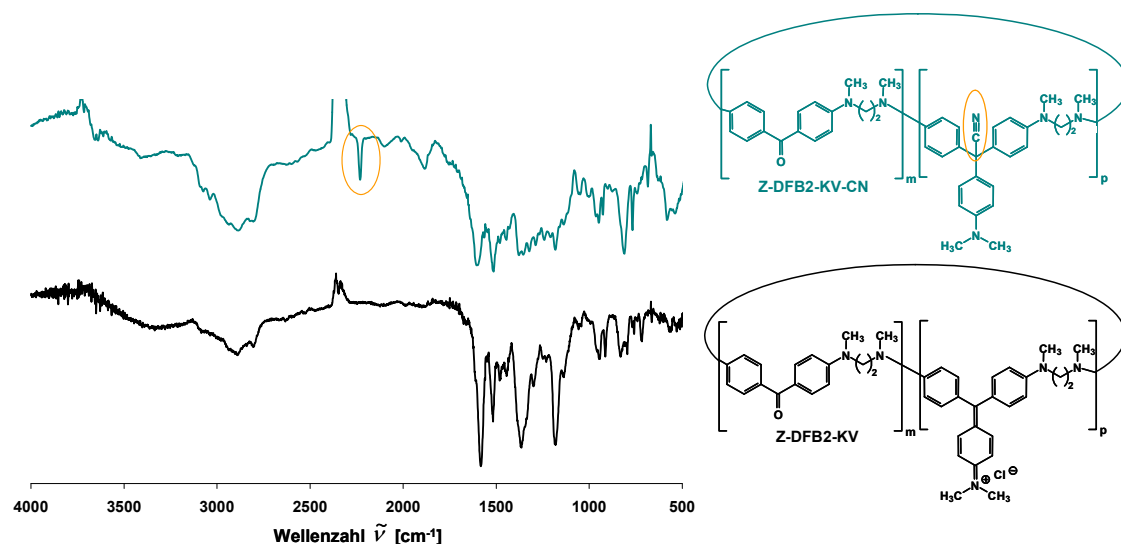


Abbildung 55: Vergleich der IR-Spektren von **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KV-CN**.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen verdeutlichen, dass der Einsatz von **Z-DFB2-KV** als Anionrezeptor gegenüber der Verwendung von KV einen erheblichen Vorteil aufweist. So ist es möglich CN^- in Form des zyklischen Leukonitrils **Z-DFB2-KV-CN** aus der Reaktionslösung zu entfernen. Durch eine Behandlung mit Säure kann der Rezeptor **Z-DFB2-KV** zudem regeneriert werden.

Um weitere Hinweise zur Selektivität der Anionenerkennung zu erhalten, wurde das Verhalten von **Z-DFB2-KV** gegenüber weiteren Anionen, wie F^- und OH^- mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Aus der graphischen Auftragung der Änderung der Absorbanz der UV/Vis-Bande bei 589 nm in Abb. 56 geht entsprechend den Erwartungen ebenfalls ein sensibles Verhalten gegenüber OH^- hervor. Des Weiteren lässt sich bei der Zugabe von *n*-Tetrabutylammoniumfluorid keine Abnahme der Absorbanz beobachten. Im Gegensatz dazu ist allerdings bei der Zugabe eines Gemisches bestehend aus *n*-Tetrabutylammoniumcyanid und -fluorid eine signifikante Abnahme der Absorbanz zu verzeichnen. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die Anwesenheit von Fluorid-Ionen zu keiner Einschränkung der Erkennung von CN^- in methanolischer Lösung führt, wobei dies auf eine stärkere Solvatation des Fluorids im Vergleich zum Cyanid in Methanol zurückgeführt wird.

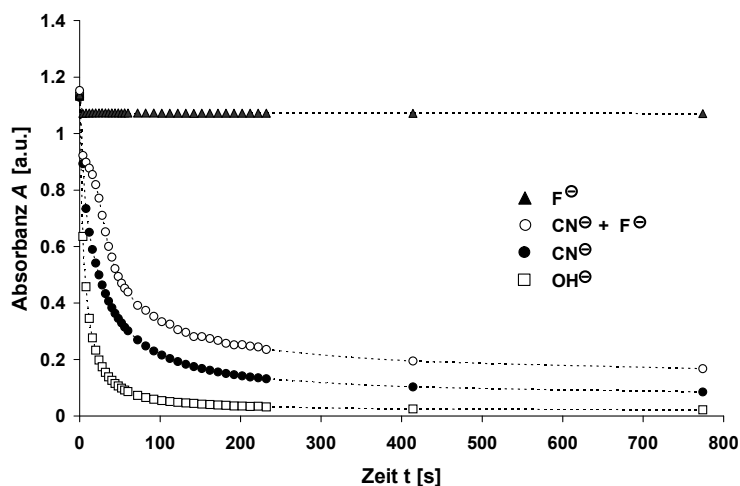


Abbildung 56: Graphische Darstellung der UV/Vis-Absorption bei $\lambda_{\max} = 589 \text{ nm}$ von **Z-DFB2-KV** ($c = 7.87 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in Methanol/DCM (95/5) versetzt mit einem 10fachen Überschuss an \blacktriangle TBAF in THF, \square TBAH in Methanol, \bullet TBA in Methanol und einem Gemisch aus \circ TBAC+TBAF als Funktion der Zeit.

3.2.2.3 UV/vis-spektroskopische Untersuchung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Das funktionalisierte zyklische Kristallviolett-Derivat **Z-DFB2-KV** sollte ein ähnlich ausgeprägtes solvatochromes Verhalten in Abhängigkeit des pH-Wertes wie Kristallviolett zeigen. Deshalb wurde **Z-DFB2-KV** in konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure, 2,2,2-Trifluoressigsäure sowie 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol untersucht (Abb. 57). **Z-DFB2-KV** löst sich in DCM mit blauer Farbe und weist ein Absorptionsmaximum der unfunktionalisierten Aminoketon-Einheit bei 358 nm und der chromophoren zyklischen Kristallviolett-Einheit bei 593 nm auf. Die Verwendung des aciden Lösungsmittels HFIP bewirkt, wie bereits im Kapitel 3.2.2.1 gezeigt, nur eine geringfügige hypsochrome Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbande. Allerdings kann eine Verbreiterung der Bande sowie eine bathochrome Verschiebung der UV/Vis-Bande bei 358 nm zu 389 nm beobachtet werden. Dadurch kann eine Protonierung der Aminogruppen ausgeschlossen werden. Die beobachtete Veränderung im UV/Vis-Spektrum wird daher auf die Wechselwirkung von HFIP mit dem Carbonylsauerstoff der unfunktionalisierten Carbonylgruppe zurückgeführt.^[94] In TFA treten zwei UV/Vis-Absorptionsbanden bei 420 nm und 622 nm auf. Die beobachtete

bathochrome Verschiebung beider UV/Vis-Banden spricht für eine Monoprotonierung der Aminofunktion der chromophoren Kristallviolett-Einheit^[17] sowie der unfunktionalisierten Aminoketon-Einheit^[94].

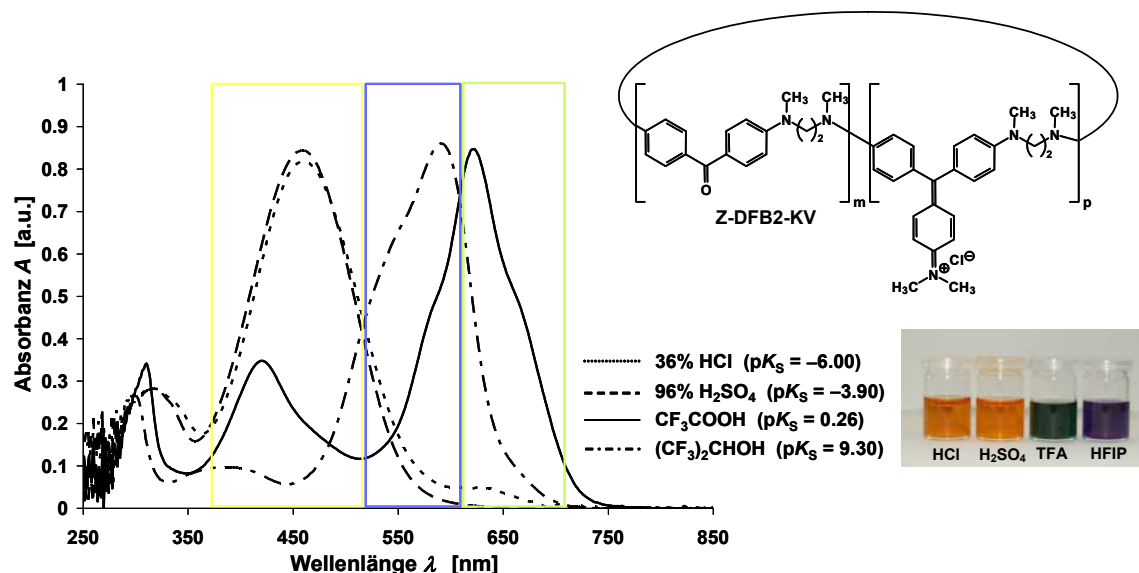


Abbildung 57: UV/Vis-Absorptionsspektren von **Z-DFB2-KV** in konz. Schwefelsäure, konz. Salzsäure, 2,2,2-Trifluoressigsäure und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol.

Eine signifikant hypsochrome Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbande von **Z-DFB2-KV** von 593 nm zu 462 nm wird, wie aus Abb. 57 hervorgeht, hingegen in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure beobachtet. Infolge einer Mehrfachprotonierung kommt es, in Analogie zu KV, zur Verringerung des *push-pull*-Charakters, wodurch eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen zu erwarten ist.^[17]

Für eine genauere Untersuchung des pH-sensitiven Verhaltens wurde **Z-DFB2-KV** zunächst in 12 M Salzsäure gelöst. Durch die sukzessive Verdünnung mit Wasser wurde der pH-Wert von -1.08 bis zu -0.18 eingestellt. Abb. 58 zeigt die Veränderung der Lage der UV/Vis-Absorptionsmaxima von **Z-DFB2-KV** in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie Fotos der entsprechenden Untersuchungslösungen von **Z-DFB2-KV** (A) und KV (B).

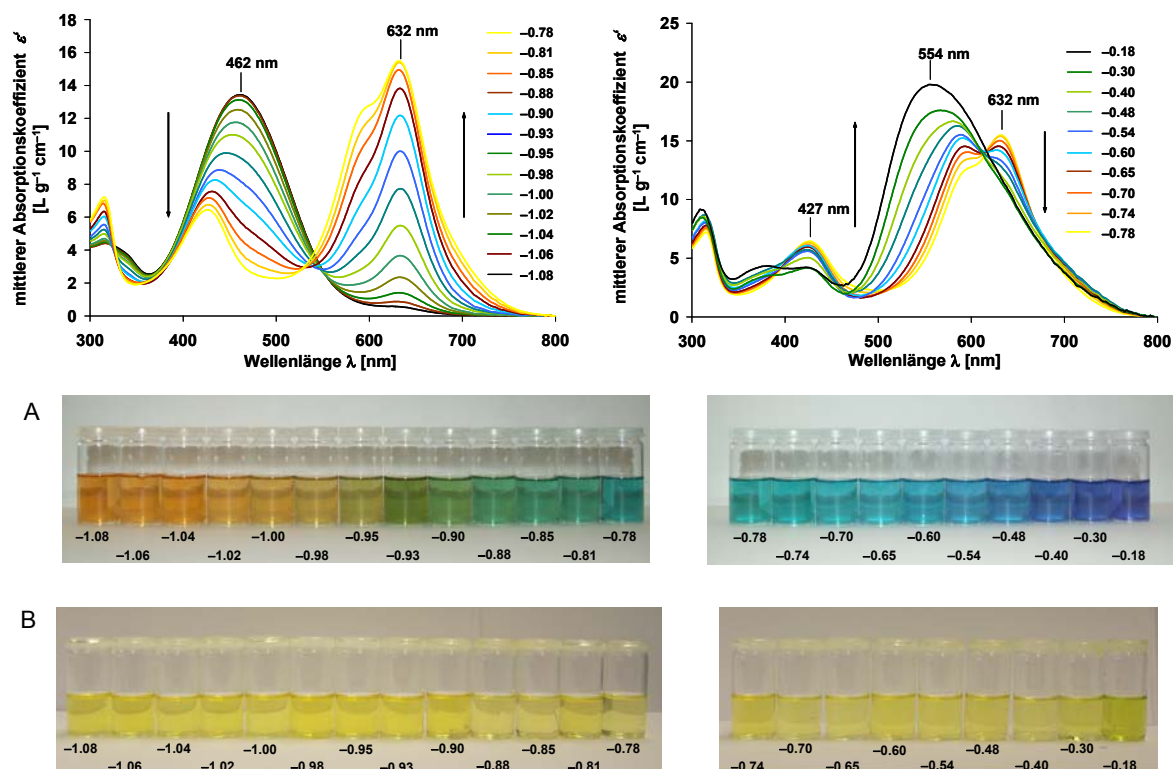
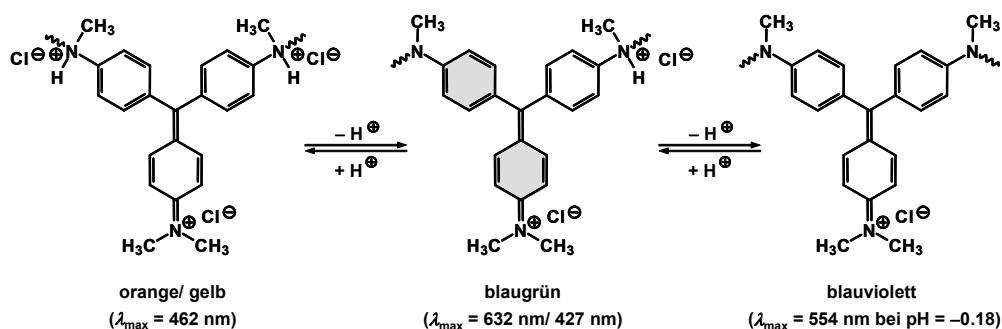


Abbildung 58: UV/Vis-Absorptionsspektrenserie des funktionalisierten Gemisches der zyklischen Aminoketone **Z-DFB2-KV** in wässriger HCl-Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten (links: pH = -1.08 bis pH = -0.78; rechts: pH = -0.78 bis -0.18) und die Fotos der wässrigen Untersuchungslösungen von **Z-DFB2-KV** (A) sowie von Kristallviolett (B).

Im Zuge der Erhöhung des pH-Wertes von -1.08 zu -0.78 wird zum einen eine Abnahme der UV/Vis-Absorptionsbanden bei 462 nm beobachtet. Zum anderen treten zwei neue UV/Vis-Banden bei 427 nm und 632 nm auf. Durch einen Vergleich der Lage der UV/Vis-Absorptionsmaxima von **Z-DFB2-KV** mit denen von KV (Kapitel 2.7) kann auf das Vorliegen der monoprotonierten Spezies geschlossen werden. Für das Auftreten dieser signifikanten bathochromen Verschiebung der UV/Vis-Bande können zwei Ursachen in Betracht gezogen werden. Zum einen bewirkt die Deprotonierung eine Erhöhung des *push-pull*-Charakters. Zum anderen wird vermutet, dass in Analogie zu KV eine ausgeprägte Konjugation zwischen den beiden koplanaren Phenylringen vorliegt (Schema 15, grau), wodurch eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen verursacht wird.^[113] Im Zuge der weiteren Erhöhung des pH-Wertes auf -0.18 ist eine Abnahme der UV/Vis-Bande bei 632 nm sowie das Auftreten einer neuen breiten Bande, entsprechend der neutralen Form von **Z-DFB2-KV**, bei 554 nm zu beobachten. Die breite unsymmetrische Bandenform lässt darauf schließen, dass

ein Gemisch bestehend aus der monoprotonierten und der neutralen Form von **Z-DFB2-KV** vorliegt. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führt zum Ausfallen der neutralen Form von **Z-DFB2-KV**, wodurch die entsprechende UV/Vis-Absorptionsbande in Wasser nicht detektiert werden konnte. Schema 19 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Protonierungsgrad der zyklischen Kristallviolett-Einheit und der Lage des UV/Vis-Absorptionsmaximums von **Z-DFB2-KV**.



Schema 19: Ein unterschiedlicher Protonierungsgrad zeigt sich im Auftreten verschiedener UV/Vis-Absorptionsspektren, wobei die Zuordnung aus den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von **Z-DFB2-KV** in verschiedenen aciden Lösungsmitteln sowie durch den Vergleich mit KV getroffen wurde.

Wegen der möglichen Mehrfachprotonierung der zyklischen Kristallviolett-Einheit von **Z-DFB2-KV** werden bei der Titration mit Wasser zwei isosbestische Punkte bei 551 nm und 611 nm beobachtet (Abb. 58). Diese verdeutlichen jeweils das Vorliegen eines Protonierungsgleichgewichtes.^[195,196] Demzufolge weisen die diprotonierte sowie die monoprotonierte Form von **Z-DFB2-KV** beim isosbestischen Punkt von 551 nm den ungefähr gleichen molaren Absorptionskoeffizienten auf. Mit der Kenntnis der UV/Vis-Absorptionsmaxima von **Z-DFB2-KV** (diprotoniert und monoprotoniert) kann über die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung der pK_S -Wert des zyklischen Kristallviolett-Derivates **Z-DFB2-KV** ermittelt werden.^[92,197]

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{Gl. 7}]$$

$[\text{A}^-]$... Konzentration des Protonenakzeptors (monoprotonierte Spezies von **Z-DFB2-KV**)

$[\text{HA}]$... Konzentration des Protonendonors (diprotonierte Spezies von **Z-DFB2-KV**)

Die graphische Auftragung der mittleren Absorptionskoeffizienten der UV/Vis-Banden bei 462 nm (ϵ'_{462}) und 632 nm (ϵ'_{632}) sowie von $\log(\epsilon'_{632}/\epsilon'_{462})$ als Funktion des pH-Wertes sind in Abb. 59 gezeigt.

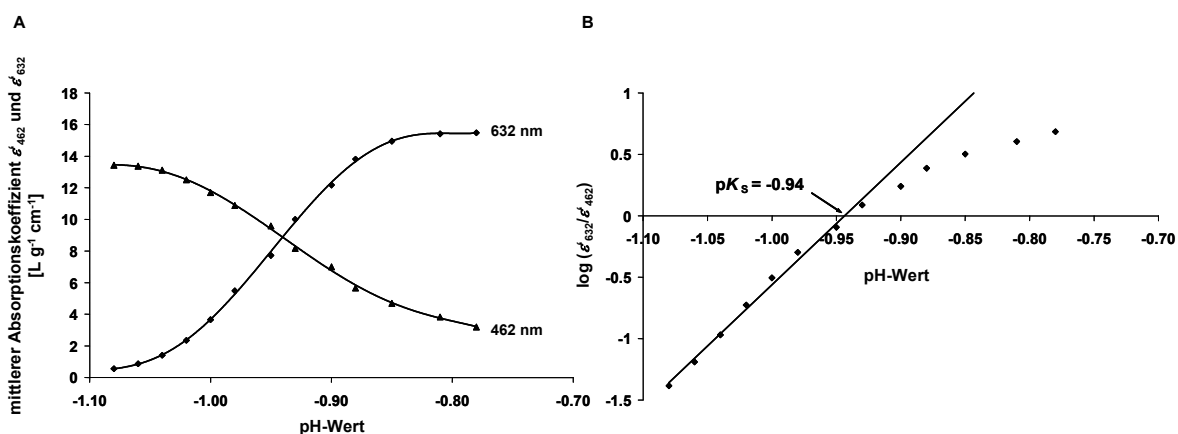


Abbildung 59: A: Graphische Auftragung der mittleren Absorptionskoeffizienten der UV/Vis-Absorptionsbanden der monoprotonierten ($\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$) und der diprotonierten ($\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$) Spezies von **Z-DFB2-KV** in Abhängigkeit des pH-Wertes. B: Ermittlung des pK_s -Wertes von **Z-DFB2-KV** durch die Auftragung von $\log(\epsilon'_{632}/\epsilon'_{462})$ als Funktion des pH-Wertes.

Der daraus resultierende pK_s -Wertes von **Z-DFB2-KV** von -0.94 ist im Vergleich zu KV ($pK_s = 0.80$)^[17] signifikant geringer. Die größere Acidität von **Z-DFB2-KV** lässt sich auf die vorliegende Teilfunktionalisierung zurückführen. Die enthaltene Aminoketon-Einheit weist mit den Amino- sowie der Carbonylgruppe weitere *HBA*-Substituenten auf, welche durch 12 M Salzsäure ebenfalls protoniert werden. Diese Protonierung übt allerdings keinen Einfluss auf die Lage der UV/Vis-Absorptionsbande der zyklischen Kristallviolett-Einheit von **Z-DFB2-KV** aus. Wie der Abb. 58 entnommen werden kann, werden bei höherem pH-Wert zunächst die Auxochromengruppen der funktionellen Kristallviolett-Einheit durch Deprotonierung aktiviert. Die Carbonylgruppe der Aminoketon-Einheit bleibt im entsprechenden pH-Bereich protoniert, verdeutlicht durch die UV/Vis-Absorptionsbande bei 427 nm. Auch der Substitutionsgrad von **Z-DFB2-KV** von 31–63 % trägt dazu bei, dass bereits geringe Veränderungen des pH-Wertes visuell verfolgt werden können (Fotos A Abb. 58). Im Gegensatz dazu zeigt Kristallviolett im entsprechenden pH-Bereich (-1.10 bis -0.40) keine optische Farbveränderung (Fotos B Abb. 58). Erst ab einem pH-Wert von -0.30 wird eine Farbveränderung der Lösung beobachtet.

Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen, dass **Z-DFB2-KV** aufgrund der Teilfunktionalisierung ein ausgeprägtes pH-sensitives Verhalten aufweist und somit als pH-Indikator im stark sauren Milieu fungieren kann.

4 Zusammenfassung

Der zentrale Gegenstand dieser Arbeit war die eingehende Untersuchung der nucleophilen aromatischen Substitution von aromatischen Ketonen mit sekundären, aliphatischen Diaminen zur Synthese neuer oligomerer, polymerer oder zyklischer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone (AAAK) vom MICHLERS Keton-Typ.

Zunächst wurde die Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon (DFB) und 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (BFB) mit *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin (DMPD), *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD) und *N,N'*-Dimethyl-1,8-octandiamin (DMOD) in DMSO unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base untersucht. Mit Hilfe der NMR- und IR-Spektroskopie sowie der MALDI-TOF Massenspektrometrie konnte die Produktzusammensetzung der erhaltenen AAAK **R-DFB3**, **R-DFB6** und **R-DFB8** sowie **R-BFB3**, **R-BFB6** und **R-BFB8** ermittelt werden, wodurch die Bildung von Gemischen bestehend aus linearen Aminoketonen mit Amino-Endgruppen und zyklischen AAAK nachgewiesen werden konnte. Dabei waren eine Abnahme der Anteile zyklischer Aminoketone sowie eine Zunahme der Anteile linearer Aminoketone mit Verlängerung des aliphatischen Spacers zu verzeichnen.

Durch die S_NAr -Reaktion unter Variation der Reaktionsparameter (Lösungsmittel, Base, Stoffmengenverhältnis $n_{LM} : n_{Keton}$) konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung in der Schmelze unter Verwendung von Cäsiumfluorid als Base zur Synthese von fluorendgruppentragenden Oligomeren der Zielverbindungsklasse genutzt werden kann.^[198]

Aufgrund der guten Löslichkeit dieser Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** war es möglich deren Polymerisationsgrad sowohl mittels GPC als auch 1H -NMR-spektroskopisch zu bestimmen. Die ermittelten \overline{DP} -Werte liegen für **O-DFB3–O-DFB8** im Bereich von 5.6–7.7 und für **O-BFB3–O-BFB8** im Bereich von 12.1–16.6. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass aufgrund der höheren Reaktivität von BFB im Vergleich zu DFB Oligomere (**O-BFB3–O-DFB8**) mit höheren Polymerisationsgraden resultierten. Des Weiteren konnte ein Einfluss der Größe des aromatischen Systems sowie der aliphatischen Spacerlänge auf das thermische Verhalten der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB3–O-BFB8** durch thermische Analyseverfahren wie DSC und TGA nachgewiesen werden. Die Verringerung der

aliphatischen Spacerlänge von $m = 8$ auf $m = 3$ führt einerseits zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ und andererseits zu einer Steigerung der thermischen Stabilität von $T_z = 371\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $T_z = 403\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Vergrößerung des aromatischen Systems sowie ein signifikant größerer Polymerisationsgrad bewirkt ebenfalls eine Erhöhung der Glasübergangs- als auch der Zersetzungstemperaturen der Oligomere. Das Auftreten von Schmelzpeaks in den DSC-Thermogrammen weist auf Teilkristallinität der Oligomere **O-DFB3–O-DFB8** und **O-BFB8** hin, welche durch Röntgendiffraktometrie bestätigt wurde. Die durch DSC-Untersuchungen bestimmten Kristallinitätsgrade der Oligomere betragen 2 % (**O-DFB3**), 24 % (**O-DFB6**), 14 % (**O-DFB8**) und 28 % (**O-BFB8**).

Durch eine weitere Umsetzung des fluorendgruppentragenden Oligomers **O-DFB6** mit *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Synthese des polymeren AAK **P-DFB6** vom MICHLERS Keton-Typ möglich ist. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **P-DFB6** eignete sich dieses jedoch nicht zur weiteren Funktionalisierung.

Eine Endgruppenfunktionalisierung mit Mercaptoessigsäure am Beispiel des Oligomers **O-DFB6** führte erfolgreich zu schwefelfunktionalisierten Oligomeren (**O-DFB6-MES**).^[198] Für die Charakterisierung von **O-DFB6-MES** war zunächst die Synthese geeigneter Modellverbindungen (**M-DFB-MESMEa**, **M-DFB-MESMEb**, **M-DFB-MESa** und **M-DFB-MESb**) erforderlich. Diese ermöglichten eine genaue Interpretation der NMR- und IR-Spektren, wobei auch thermische Analyseverfahren wie DSC und TGA zur Charakterisierung beitrugen.

Die Funktionalisierung von **O-DFB6** am Oligomerrückgrat wurde zum einen über die Thionierung mit LAWESSONS Reagenz zu **O-DFB6-Thio** und zum anderen über eine Umsetzung mit *N,N*-Dimethylanilin zum oligomeren Kristallviolett-Derivat **O-DFB6-KV** durchgeführt. Die gute Löslichkeit von **O-DFB6-Thio** und **O-DFB6-KV** gestattete die Ermittlung der jeweiligen Substitutionsgrade sowohl ^1H -NMR-spektroskopisch als auch mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie. Die Substitutionsgrade liegen im Bereich von 36–45 % für **O-DFB6-Thio** und 22–33 % für **O-DFB6-KV**.

Darüber hinaus konnte aus Untersuchungen des Komplexbildungsverhaltens von **O-DFB6-Thio** im Vergleich zu TMK gezeigt werden, dass die ausgeprägte Affinität von TMK gegenüber Hg^{2+} durch Thionierung von **O-DFB6** auf das Oligomer **O-DFB-Thio** übertragen werden kann.

Des Weiteren ist es gelungen durch die Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon (DFB), 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (BFB) und 3,3'-Dichlor-4,4'-dinitrobenzophenon (DCDNB) mit *N,N'*-Dimethylethyldiamin (DMED) in DMSO eine elegante Methode zur Synthese zyklischer AAK **Z-DFB2**, **Z-BFB2** und **Z-DCDNB2** aufzuzeigen. Die Charakterisierung der zyklischen AAK erwies sich aufgrund ihrer eingeschränkten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als besondere Herausforderung. Durch Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden wie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-, ^{19}F -CP-MAS-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, XPS und MALDI-TOF Massenspektrometrie konnten die Feststoffe charakterisiert und die zyklische Struktur von **Z-DFB2** und **Z-BFB2** nachgewiesen werden. Die Massenspektren beider Verbindungen zeigen das Vorliegen von Zyklengemischen mit Ringgrößen von $n = 2-7$ bei **Z-DFB2** und $n = 2-4$ bei **Z-BFB2**.

Durch die Funktionalisierung von **Z-DFB2** mit *N,N*-Dialkylanilinen sind zyklische Triphenylmethanfarbstoffe (**Z-DFB2-KV**, **Z-DFB2-KVa**) zugänglich. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit der funktionalisierten Zyklen und des hohen massebezogenen Absorptionskoeffizienten konnten die Substitutionsgrade von **Z-DFB2-KV** ($S = 31-63\%$) und **Z-DFB2-KVa** ($S = 36-63\%$) einerseits durch UV/Vis-Spektroskopie ermittelt werden. Andererseits erfolgte die Substitutionsgradbestimmung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

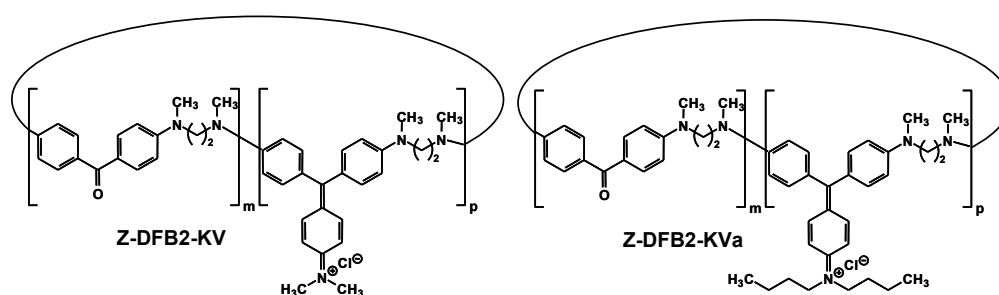


Abbildung 60: Strukturformeln synthetisierter zyklischer Triphenylmethanfarbstoffe **Z-DFB2-KV** und **Z-DFB2-KVa**.

Die Untersuchungen von **Z-DFB2-KV** mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigten eine Abhängigkeit der Lage der UV/Vis-Absorptionsbande der unfunktionalisierten Einheit (1) sowie der Triphenylmethan-Einheit (2) von der Dipolarität/Polarisierbarkeit π^* und der Polarität ($E_T(30)$ -Wert) der verwendeten Lösungsmittel. Das funktionalisierte Zyklengemisch **Z-DFB2-KV** enthält somit zwei chromophore Einheiten mit unter-

schiedlichem solvatochromen Verhalten, weshalb diese auch als zyklische Bischromophore bezeichnet werden können.

Neben dem interessanten solvatochromen Verhalten konnte ein sensitives Verhalten von **Z-DFB2-KV** gegenüber CN^- beobachtet werden. Aufgrund der unzureichenden Löslichkeit des entsprechenden Leukonitrils in Methanol, bedingt durch die Teilfunktionalisierung und der zyklischen Struktur, konnte dieses aus der Reaktionslösung isoliert und untersucht werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von **Z-DFB2-KV** als Anionenrezeptor gegenüber Kristallviolett einen großen Vorteil aufweist. So ist es möglich Cyanide aus einer Lösung zu entfernen. Durch Zugabe einer Säure kann eine Regeneration des Rezeptors **Z-DFB2-KV** erfolgen. Zudem wurde gezeigt, dass Fluoridionen keinen störenden Einfluss auf die Cyaniderkennung in Methanol haben.

Aufgrund der enthaltenen Kristallviolett-Einheit weist **Z-DFB2-KV** zudem ein sensitives pH-Verhalten auf. Durch eine UV/Vis-Titration konnte gezeigt werden, dass **Z-DFB2-KV**, bedingt durch die Teilfunktionalisierung, bereits geringe pH-Unterschiede in einem pH-Bereich von -1.08 bis -0.18 durch eine deutliche Farbveränderung anzeigt. Diese konnte bereits mit bloßem Auge wahrgenommen werden. Im Gegensatz dazu zeigt Kristallviolett im entsprechenden pH-Bereich keine Farbveränderung. Die Bestimmung des pK_S -Wertes von **Z-DFB2-KV** gelang über eine pH-abhängige UV/Vis-Titration. Die Ergebnisse verdeutlichen das ausgeprägte pH-sensitive Verhalten von **Z-DFB2-KV** im stark sauren Medium, was die Anwendung von **Z-DFB2-KV** als pH-Sensor ermöglichen könnte.

Für zukünftige Arbeiten könnte die weitere Variation der Monomerkomponenten für die Synthese neuer fluorendgruppentragender Oligomere oder zyklischer Aminosulfone erfolgen. So könnten zum einen Diamine mit einer aliphatischen Kettenlänge von $m > 8$ zur weiteren Erhöhung der Flexibilität Verwendung finden. Zum anderen wäre der Einsatz von 4,4'-Difluordiphenylsulfon als aromatisches Monomer zur Synthese neuer linearer oder zyklischer Aminosulfone denkbar.

Die Einführung von Sulfonsäuregruppen oder längerkettigen Alkylsubstituenten in der Peripherie der linearen oder zyklischen Aminoketone könnten zur Verbesserung der Löslichkeit herangezogen werden.^[199]

Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Verwendung der synthetisierten fluorendgruppentragenden sowie der funktionalisierten Oligomere als Monomere zur

Synthese von Blockcopolymeren. Durch die Kombination unterschiedlicher Oligomere wären Blockcopolymere mit definierten mechanischen und physikalischen Eigenschaften zugänglich.^[200] Die Synthese von Blockcopolymeren, welche Fluoreszenz zeigen und möglicherweise ausgeprägte Affinitäten gegenüber Metallionen aufweisen könnten, wäre ebenfalls möglich.

Ein weiterer interessanter Aspekt stellt die Entwicklung einer eleganten Methode zur Isolierung von Makrozyklen aus den Zyklengemischen dar. Diese könnten zur Synthese maßgeschneiderter Anionenrezeptoren durch eine Umsetzung mit weiteren Anilin-Derivaten sowie Nucleophilen wie Barbituraten oder Uracil herangezogen werden.^[201,202] Es wäre denkbar, dass die Verwendung funktionalisierter zyklischer Rezeptoren mit *HBD*-Substituenten zur Erkennung von Anionen wie Nitrat und Phosphat herangezogen werden könnten.^[116]

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Messmethoden

Für die Charakterisierung löslicher Verbindungen wurden Untersuchungen mittels *Flüssig-NMR-Spektroskopie* durchgeführt. Die Experimente wurden an einem Varian UNITY INOVA 400 Spektrometer mit einer ^1H - und ^{19}F -Resonanz von 400 MHz und einer ^{13}C -Resonanz von 100 MHz, unter der Verwendung von d_2 -DCM und d_6 -DMSO und als Standard gemessen. Einige Flüssig-NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker Avance 250 mit einer ^1H -Resonanz von 100 MHz und einer ^{13}C -Resonanz von 62.9 MHz gemessen.

Die *Festkörper-NMR*-Experimente erfolgten an einem Bruker Avance 400 Spektrometer (^1H : 400.13 MHz, ^{13}C : 100.622 MHz, ^{29}Si : 79.48 MHz). Für die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen kamen 4 mm Rotorgefäße als Zirkonoxid zum Einsatz, die mit einer Frequenz von 12 kHz rotiert wurden. Die Referenzierung erfolgte extern mit Adamantan als Standard. Die ^{19}F -CP-MAS-NMR-Spektren wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Leitung von Prof. Spiess an einem Gerät der Firma Bruker Avance 500 Spektrometer angefertigt. Als Standard diente PTFE.

Die *FTIR* Messungen wurden an einen FTS-165 Spektrometer der Firma BioRad aufgenommen. Die untersuchten Feststoffe wurden mit KBr vermischt. Für die Durchführung von *ATR-FTIR* Messungen wurden ein Golden Gate Messaufsatz der Firma Spectromat mit einem Saphirstempel und ein Anpressdruck von 5 bar verwendet.

Zur Bestimmung des thermischen Verhaltens der Monomere, Oligomere und Zyklen wurden Untersuchungen mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) an einer DSC 30 der Firma Mettler Toledo, unter Verwendung von 40 μL Aluminiumtiegel, N_2 -Strom von 50 mL min^{-1} und einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

Die *thermogravimetrischen Analysen* (TGA) wurden mit dem Gerät Thermogravimetric Analyser 7 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Es wurde unter Heliumatmosphäre gearbeitet und zu Beginn des Experimentes bis zur Massenkonstanz mit Helium gespült.

Die *MALDI-TOF-Massenspektren* wurden bei der BASF SE Ludwigshafen mit einem Bruker Biflex III Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Stickstofflaser ($\lambda = 337 \text{ nm}$), gemessen. Für die Probenpräparation wurde CHCl_3 bzw. HFIP als Lösungsmittel, Dithranol als Matrix und Kalium- bzw. Natriumtrifluoracetat als Dotierungsmittel verwendet.

Die Aufnahme der *Massenspektren* wurden an der Professur für Anorganische Chemie, unter Leitung von Prof. H. Lang, an einem Gerät vom Typ Mariner System der Firma Applied Biosystems durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte durch Elektrosprayionisation (ESI).

Elementaranalysen wurden an der TU Chemnitz (Professur Organische Chemie/ Prof. K. Banert) mit einem VARIO EL CHN-Analysator durchgeführt. Die elementaranalytischen Untersuchungen fluorhaltiger organischer Substanzen wurden an der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit einem VARIO EL III der Firma Elementaranalysensysteme GmbH Hanau durchgeführt.

Für die Aufnahmen der *UV/Vis-Absorptionsspektren* wurde ein MCS 400 Spektrometer der Firma Carl Zeiss Jena GmbH verwendet. Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen bezüglich des Substitutionsgrades, der Anionerkennung sowie des Komplexbildungsverhaltens der funktionalisierten linearen und zyklischen Amino-ketone erfolgten mit einer Tauchküvette TSM 5 mittels Glasfaseroptik.

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden an der TU Chemnitz (Professur Anorganische Chemie/ Prof. H. Lang) an einem Bruker SMART AXS durchgeführt. Die Angaben zur Messtechnik sind dem Anhang zu entnehmen.

Die *XPS-Messungen* vom Zyklengemisch wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung e. V. in Dresden mit einem AXIS ULTRA der Firma Kratos Analytical (UK) durchgeführt. Als Röntgenquelle diente Mono-Al $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung. Die Aufnahmeleistung der Röntgenröhre war 300 W bei 20 mA. Die Übergangsenergie des Analysators betrug für Übersichtsspektren 160 eV bzw. für aufgelöste Spektren 20 eV.

Fluoreszenzmessungen erfolgten an dem Gerät FluoroMax-4 der Firma HORIBA JobinYvon. Als Anregungsquelle diente eine 150 W Xenonleuchte.

5.2 verwendete Chemikalien

Die für die Synthesen verwendeten Edukte bzw. Funktionalisierungsreagenzien waren kommerziell erhältlich. Die Reinheit der jeweiligen Chemikalien, die Firma sowie die Methode der Reinigung sind aus der folgenden Tab. ersichtlich.

Die für UV/Vis-Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und destilliert. Für die Untersuchung der Anionensensitivität wurden *n*-Tetrabutylammoniumhydroxid (40 % in MeOH, ABCR), *n*-Tetrabutylammoniumcyanid (95 %, Fluka) und *n*-Tetrabutylammoniumfluorid (1M in THF, ABCR) verwendet.

Zur Reinigung der Rohprodukte mittels Flashchromatographie oder Filtration wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 der Firma Merck mit einer Partikelgröße von 0.040–0.063 mm verwendet.

	Reinheit [%]	Firma	Bemerkung
Edukte für Synthesen			
4,4'-Difluorbenzophenon	98+	Lancaster	wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet
<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin	99	Aldrich	
<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,3-propandiamin	97	Lancaster	
<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,6-hexandiamin	98	Aldrich	
<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,8-octandiamin	98	Aldrich	
Fluorbenzol	99	Acros	
Terephthalsäuredichlorid	99+	Acros	
Trifluormethansulfonsäure	98	Alfa Aeser	
Calciumcarbonat	≥ 99	Fluka	
Cäsiumfluorid	99.9	ABCR/Acros	
Kaliumcarbonat	z.A.	Acros	
Funktionalisierungsreagenzien			
<i>N,N</i> -Dimethylanilin	99+	Fluka	destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt
<i>N,N</i> -Dibutylanilin	97	Lancaster	
Phosphorylchlorid			
Mercaptoessigsäure	99+	Sigma Aldrich	
Mercaptoessigsäuremethylester	95	Acros	
LAWESSONS Reagenz	97	Sigma Aldrich	
Lösungsmittel			
Dimethylsulfoxid	99	Grüssing	vorgetrocknet über Molekular- sieb 4A
<i>N</i> -Cyclohexyl-2-pyrrolidon	99	Acros	wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet
Sulfolan	99+	Acros	
1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol			
Schwefelsäure	96	Acros	
Salzsäure	36		

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Eduktsynthesen

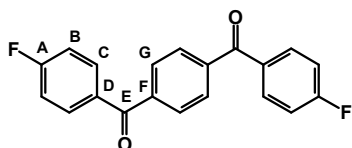
5.3.1.1 Synthese von 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (**BFB**)

Synthesevorschrift

Es werden 10.15 g (0.05 mol) 4-Terephthalsäuredichlorid anfänglich unter Rühren in 172.97 g (1.80 mol, 170 mL) Fluorbenzol suspendiert und mit 15.01 g (0.10 mol, 9 mL) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 100 °C für 72 h erhitzt. Dabei wird eine Verfärbung der Reaktionslösung von hellgelb nach rotbraun beobachtet. Anschließend wird der gelbe Feststoff heiß abfiltriert. Das rotbraune klare Filtrat wird langsam in 500 mL Wasser gegossen und ½ h gerührt. Die Suspension wird mit NaOH-Lösung neutralisiert, der Feststoff wird abgesaugt, mit 3 × 50 mL Diethylether gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Ethylacetat werden 12.56 g (0.039 mol, 78 %) von **BFB** als hellgelber Feststoff erhalten.

Charakterisierung **BFB**

C₂₀H₁₂F₂O₂ (322.29 g mol⁻¹) **EA [%] ber.:** C, 74.53; H, 3.75 **gef.:** C, 74.34; H, 3.65;
IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3072 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 1641 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1596 ($\nu_{\text{C=Carom}}$) **¹³C{¹H}-CP-MAS-**
NMR (δ [ppm], Adamantan): 114.7 (C_B), 129.7 (C_C), 132.5 (C_G), 137.2 (C_D), 138.6 (C_F), 166.5 (C_A), 192.4 (C_E) **T_s [°C]:** 219–221.



5.3.1.4 Synthese der Modellverbindungen **M-DFB6** und **M-BFB6**

allgemeine Synthesevorschrift

Die Ketonverbindung wird anfänglich unter Rühren und Argonatmosphäre in 50 mL *N*-Cyclohexyl-2-pyrrolidon gelöst. Der klaren Lösung werden im Anschluss in

N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin und CaCO_3 als Base hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 125–130 °C für 24 h (BFB) bzw. 48 h (DFB) erhitzt. Dabei wird eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos, klar bis braun, trüb beobachtet. Danach wird die heiße Reaktionsmischung langsam auf RT abgekühlt in 750 mL Eiswasser getropft. Der dabei ausfallende Feststoff wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird in 100 mL Diethylether suspendiert und 1 h gerührt. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt und mit 3 × 50 mL Diethylether gewaschen.

Reinigungsmethoden

(A) Das Rohprodukt wird in DCM gelöst und mittels Filtration über Kieselgel 60 mit Ethanol als Eluent gereinigt. Das klare Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

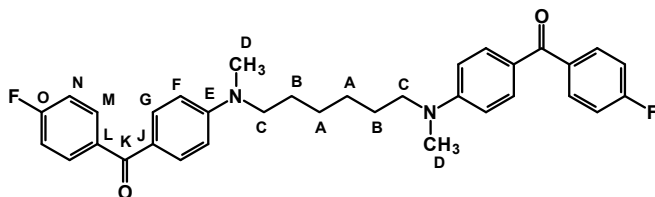
(B) Das Rohprodukt wird mittels Soxhlet-Extraktion mit 2-Propanol gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Keton	m_{Keton} [g] n_{Keton} [mmol]	m_{DMHD} [g] n_{DMHD} [mmol] V_{DMHD} [mL]	m_{CaCO_3} [g] n_{CaCO_3} [mmol]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
DFB	3.62	1.20	3.32	hellgelber Feststoff	M-DFB6:
	16.60	8.30	33.20	A	1.60
		1.5			2.96
BFB	5.35	2.00	4.15	gelber Feststoff	M-BFB6:
	16.60	8.30	41.50	B	2.07
		1.5			2.76
					33

Charakterisierung **M-DFB6**

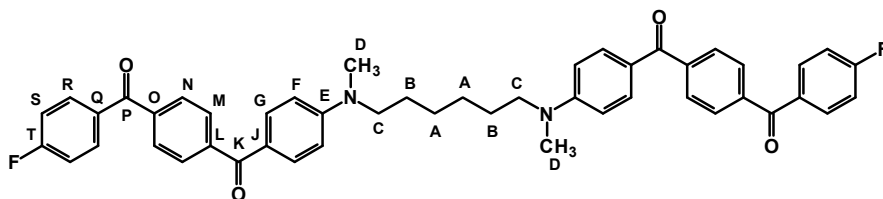
C₃₄H₃₄F₂N₂O₂ (540.62 g mol⁻¹) **EA [%] ber.:** C, 75.53; H, 6.34; N, 5.18 **gef.:** C, 74.91; H, 6.24; N, 5.11 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3076 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2918 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1598 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1581 ($\nu_{\text{C=Carom}}$) **¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 1.35–1.41 (m, 4H, *H_A*); 1.58–1.67 (m, 4H, *H_B*); 3.02 (s, 6H, *H_D*); 3.38 (t, 4H, *H_C*, ³*J_{H_CH_B}* = 7.3); 6.66 (d, 4H, *H_F*,

$^3J_{\text{HFHG}} = 8.8$); 7.13 (dd, 4H, H_{N} , $^3J_{\text{HNHM}} = 8.8$, $^3J_{\text{HN}^{19}\text{F}} = 8.8$); 7.64–7.75 (m, 8H, H_{M} , $^3J_{\text{HMHN}} = 8.8$, $^4J_{\text{HM}^{19}\text{F}} = 5.5$) **$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (C_{A} u. C_{B}); 38.6 (C_{D}); 52.5 (C_{C}); 110.6 (C_{F}); 115.2 (d, C_{N} , $^2J_{\text{CN}^{19}\text{F}} = 22.3$); 124.3; 126.0 (C_{J}); 132.1 (d, C_{M} , $^3J_{\text{CM}^{19}\text{F}} = 9.2$); 132.3 (C_{G}); 132.8; 135.9 (d, C_{L} , $^4J_{\text{CL}^{19}\text{F}} = 3.8$); 151.9 (C_{E}); 152.7; 164.8 (d, C_{O} , $^1J_{\text{CO}^{19}\text{F}} = 250.9$); 193.2 (C_{K}) **^{19}F -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]):** –109.5 bis –109.4 (m, $^1\text{H}-^{19}\text{F}$, $^3J_{\text{HN}^{19}\text{F}} = 9.2$, $^4J_{\text{HM}^{19}\text{F}} = 5.7$) **T_{s} [°C]:** 141–143.



Charakterisierung M-BFB6

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (748.82 g mol $^{-1}$) **EA [%] ber.:** C, 76.99; H, 5.50; N, 3.74 **gef.:** C, 76.17; H, 6.01; N, 3.65 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$):** 3046 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2931 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1636 ($\nu_{\text{C=O}}$); (1591 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=arom}}$) **^1H -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]):** 1.38 (bs, 4H, H_{A}); 1.63 (bs, 4H, H_{B}); 3.03 (s, 6H, H_{D}); 3.41 (t, 4H, H_{C} , $^3J_{\text{HC}^19\text{F}} = 7.1$); 6.67 (d, 4H, H_{F} , $^3J_{\text{HFHG}} = 8.8$); 7.13 (dd, 4H, H_{N} , $^3J_{\text{HSHR}} = 8.8$, $^3J_{\text{HS}^{19}\text{F}} = 8.8$); 7.76 (dd, 8H, H_{M} , H_{N} , $^3J_{\text{HMHN}} = 8.8$, $^3J_{\text{HNHM}} = 8.8$), 7.81–7.90 (m, 8H, H_{R} , H_{G} , $^3J_{\text{HRHS}} = 8.2$, $^3J_{\text{HGHF}} = 8.2$, $^4J_{\text{HR}^{19}\text{F}} = 5.5$), **$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (C_{A} , C_{B}); 38.6 (C_{D}); 52.5 (C_{C}); 110.8 (C_{F}); 115.7 (d, C_{S} , $^2J_{\text{CS}^{19}\text{F}} = 22.3$); 115.8; 123.9 (C_{J}); 129.3 (C_{G}); 129.7 (C_{M} , C_{N}); 132.9 (d, C_{R} , $^3J_{\text{CR}^{19}\text{F}} = 9.2$), 133.0 (d, C_{Q} , $^4J_{\text{CR}^{19}\text{F}} = 2.3$); 139.6 und 143.2 (C_{O} , C_{L}); 152.9 (C_{E}); 167.1 (C_{T}); 193.7 u. 194.8 (C_{K} , C_{P}) **^{19}F -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]):** –106.4 bis –106.3 (m, $^1\text{H}-^{19}\text{F}$, $^3J_{\text{HS}^{19}\text{F}} = 8.6$, $^4J_{\text{HR}^{19}\text{F}} = 5.7$), –105.9 bis –105.8 ($^1\text{H}-^{19}\text{F}$, m) **T_{s} [°C]:** 113.



5.3.1.2 Synthese von 4,4'-Dimercaptoessigsäuremethylesterbenzophenon (**M-DFB-MESMEa**) und 4-Fluor-4'-mercaptoessigsäuremethylesterbenzophenon (**M-DFB-MESMEb**)

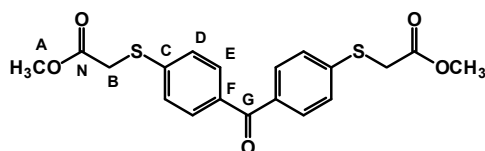
allgemeine Synthesevorschrift

4,4'-Difluorbenzophenon wird anfänglich unter Rühren in 40 mL trockenem DMF gelöst. Zu der klaren Lösung werden anschließend Mercaptoessigsäuremethylester (MESME) und Triethylamin (TEA) hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 130 °C für 24 h erhitzt. Danach wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und langsam in 250 mL Wasser gegossen. Die wässrige Lösung wird im Anschluss in einen Scheidetrichter überführt und mit 3 × 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden nach Trocknen über MgSO₄ im Vakuum eingeeengt. Das ölige Rohprodukt wird mit einer Lösung von 100 mL Wasser und 20 mL 36 % ige HCl versetzt und für 30 min gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt und mit 3 × 50 mL Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird mittels Flashchromatographie an Kieselgel aufgearbeitet. Anschließend werden beide Feststoffe in 100 mL *n*-Hexan suspendiert und für 1 h gerührt. Danach werden die Feststoffe abgesaugt, mit 3 × 50 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

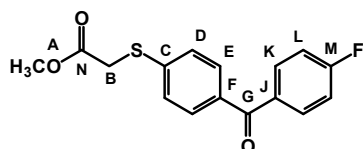
Methode	m _{DFB} [g] n _{DFB} [mmol]	m _{MESME} [g] n _{MESME} [mmol] V _{MESME} [mL]	m _{TEA} [g] n _{TEA} [mmol] V _{TEA} [mL]	Flashchromato- graphie	m [g] n [mmol] Ausb. [%]
I	3.94	2.02	1.93	V _{EtOAc} /V _{n-Hexan} = 1 : 3	(M-DFB-MESMEa):
	18.08	19.03	19.03	R _f (a) = 0.62	0.29
		1.70	2.65	weißer Feststoff	0.74
				R _f (b) = 0.30	8.3
				hellgelber Feststoff	(M-DFB-MESMEb):
					0.79
II	3.94	4.04	3.85	V _{EtOAc} /V _{n-Hexan} = 1 : 3	(M-DFB-MESa):
	18.00	38.00	38.00	R _f (a) = 0.62	1.48
		3.40	5.30	weißer Feststoff	3.80
				R _f (b) = 0.30	21
				hellgelber Feststoff	(M-DFB-MESb):
					0.12
					0.41
					2.3

Charakterisierung M-DFB-MESMEa

C₁₉H₁₈O₅S₂ (390.47 g mol⁻¹) **EA [%] ber.:** C, 58.44; H, 4.65; S, 16.42 **gef.:** C, 58.46; H, 4.18; S, 15.91 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3082 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2961 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1727 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1631 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1258 ($\nu_{\text{C-O}}$) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 3.72 (s, 3H, *H_A*); 3.78 (s, 2H, *H_B*); 7.40 (d, 2H, *H_E*, ³*J_{H_EH_D}* = 8.6); 7.70 (d, 2H, *H_D*, ³*J_{H_DH_E}* = 8.6) **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 35.0 (*C_B*); 53.0 (*C_A*); 127.1 (*C_E*); 130.7 (*C_D*); 135.2 (*C_F*); 142.0 (*C_C*); 169.7 (*C_N*); 194.6 (*C_G*) **¹⁹F-NMR (d₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** kein Signal ***T_s* [°C]:** 84.

Charakterisierung M-DFB-MESMEb

C₁₆H₁₃FO₃S (304.33 g mol⁻¹) **EA [%] ber.:** C, 63.15; H, 4.31; S, 10.53 **gef.:** C, 63.14; H, 4.33; S, 10.30 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3077 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2956 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1737 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1646 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1594 ($\nu_{\text{C=C}}$) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 3.73 (s, 3H, *H_A*); 3.78 (s, 2H, *H_B*); 7.17 (dd, 2H, *H_L*, ³*J_{H_LH_K}* = 8.6, ³*J_{H_L¹⁹F}* = 8.6); 7.41 (d, 2H, *H_E*, ³*J_{H_EH_D}* = 8.6); 7.70 (d, 2H, *H_D*, ³*J_{H_DH_E}* = 8.6), 7.78–7.81 (m, 2H, *H_K*, ³*J_{H_KH_L}* = 8.6, ⁴*J_{H_K¹⁹F}* = 5.5) **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 34.9 (*C_B*); 53.0 (*C_A*); 115.6 (d, *C_L*, ²*J_{C_L¹⁹F}* = 22.3); 127.0 (*C_E*); 130.8 (*C_D*); 132.7 (d, *C_K*, ³*J_{C_K¹⁹F}* = 9.2); 134.1 (*C_J*); 135.1 (*C_F*); 142.2 (*C_C*); 166.8 (*C_M*); 169.7 (*C_N*); 194.2 (*C_G*) **¹⁹F-NMR (d₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** -107.04 bis -106.96 (m, ¹H-¹⁹F, ³*J_{H_L¹⁹F}* = 8.6, ⁴*J_{H_K¹⁹F}* = 5.7) ***T_s* [°C]:** 93.



5.3.1.3 Synthese von 4,4'-Dimercaptoessigsäurebenzophenon (**M-DFB-MESa**) und 4-Fluor-4'-mercaptoessigsäurebenzophenon (**M-DFB-MESb**)

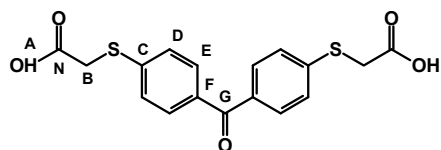
Synthesevorschrift

Anfänglich werden bzw. 0.20 g (0.51 mmol) **M-DFB-MESMEa** oder 0.20 g (0.68 mmol) **M-DFB-MESMEb** in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 45 mL abs. Ethanol und 5 mL abs. DCM unter Rühren gelöst und mit 0.34 g (1.31 mmol, 0.95 mL) bzw. 0.53 g (2.05 mmol, 1.50 mL) *n*-Tetrabutylammoniumhydroxid (40 % w/w in Methanol) versetzt. Die Lösung wird weitere 16 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in 100 mL Wasser gegossen und mit 36 %iger Salzsäure angesäuert (pH = 5). Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und mit jeweils 3 × 20 mL Wasser sowie Ethanol gewaschen. Die Umsetzung von **M-DFB-MESMEa** liefert durch Waschen mit 3 × 50 mL DCM 0.1503 g (0.41 mmol, 81 %) **M-DFB-MESa** als weißen Feststoff.

Durch die Umsetzung von **M-DFB-MESMEb** werden 0.1852 g (0.64 mmol, 97 %) **M-DFB-MESb** als weißer Feststoff erhalten.

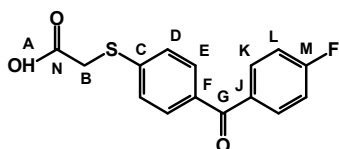
Charakterisierung **M-DFB-MESa**

C₁₇H₁₄O₅S₂ (362.41 g mol⁻¹) **EA [%] ber.:** C, 56.34; H, 3.89; S, 17.70 **gef.:** C, 55.79; H, 3.58; S, 16.76 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3042–2907 (ν_{OH} , $\nu_{\text{CHarom.}}$ u. $\nu_{\text{CHaliph.}}$), 1698 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1638 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=Carom}}$) **¹H-NMR (*d*₆-DMSO δ [ppm], *J* [Hz]):** 3.93 (s, 4H, *H_B*); 7.40 (d, 4H, *H_E*, ³*J_{HEHD}* = 8.2); 7.62 (d, 4H, *H_D*, ³*J_{HDHE}* = 8.2), 12.89 (bs, 2H, *H_A*) **¹³C-{¹H}-NMR (*d*₆-DMSO δ [ppm], *J* [Hz]):** 33.7 (*C_B*); 125.8 (*C_E*); 130.2 (*C_D*); 133.7 (*C_F*); 142.6 (*C_C*); 170.2 (*C_N*); 193.8 (*C_G*) ***T_s* [°C]:** 221.



Charakterisierung M-DFB-MESb

C₁₅H₁₁FO₃S (290.30 g mol⁻¹) **EA [%] ber.:** C, 62.06; H, 3.82; S, 11.05 **gef.:** C, 61.83; H, 3.28; S, 11.17 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3072–2936 (ν_{OH} , $\nu_{\text{CHarom.}}$ u. $\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1639 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1597 ($\nu_{\text{C=Carom}}$) **¹H-NMR (d₆-DMSO δ [ppm], J [Hz]):** 3.82 (s, 2H, H_{B}); 7.17 (dd, 2H, H_{L} , $^3J_{\text{H}_{\text{L}}\text{H}_{\text{K}}} = 8.6$, $^3J_{\text{H}_{\text{L}}\text{F}} = 8.6$), 7.43 (d, 2H, H_{E} , $^3J_{\text{H}_{\text{E}}\text{H}_{\text{D}}} = 8.6$); 7.70 (d, 2H, H_{D} , $^3J_{\text{H}_{\text{D}}\text{H}_{\text{E}}} = 8.6$), 7.76–7.82 (m, 2H, H_{K} , $^3J_{\text{H}_{\text{K}}\text{H}_{\text{L}}} = 8.6$, $^4J_{\text{H}_{\text{K}}\text{F}} = 5.5$) **¹³C- $\{^1\text{H}\}$ -NMR (d₆-DMSO δ [ppm], J [Hz]):** 33.8 (C_{B}); 115.2 (d, C_{L} , $^2J_{\text{C}_{\text{L}}\text{F}} = 22.3$); 125.6 (C_{E}); 130.0 (C_{D}); 132.1 (d, C_{K} , $^3J_{\text{C}_{\text{K}}\text{F}} = 9.2$); 133.4 u. 135.5 (C_{F} , C_{J}); 142.6 (C_{C}); 164.5 (d, C_{M} , $^1J_{\text{C}_{\text{M}}\text{F}} = 250.3$); 170.0 (C_{N}); 193.2 (C_{G}) **¹⁹F-NMR (d₆-DMSO δ [ppm], J [Hz]):** –107.10 bis –107.02 (m, $^1\text{H-}^{19}\text{F}$, $^3J_{\text{H}_{\text{L}}\text{F}} = 8.6$, $^4J_{\text{H}_{\text{K}}\text{F}} = 5.7$) **T_{s} [°C]:** 156–158.

**5.3.2 Lineare, aromatisch-aliphatische Aminoketone****5.3.2.1 Optimierung der Polykondensationsreaktion**allgemeine Synthesevorschrift:

Die Ketonverbindung wird unter Rühren und Argonatmosphäre anfänglich im entsprechenden Lösungsmittel gelöst (DFB) bzw. suspendiert (BFB). Anschließend werden die Base sowie das sekundäre, aliphatische Diamin hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 200 °C für 48 h erhitzt. Dabei wird eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos, klar (DFB) bzw. orange, klar (BFB → löst sich in der Hitze) bis braun, trüb beobachtet. Danach wird die heiße Reaktionsmischung langsam in ca. 1000 mL (DMOD) oder 1500 mL (DMPD; DMHD) Eiswasser gegossen. Der dabei ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über CaCl₂ getrocknet.

Reinigungsmethoden

(A) Zur Entfernung des restlichen K_2CO_3 und DMSO wird der Feststoff konsekutiv mit Wasser und 2-Propanol mittels Soxhlet extrahiert. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

(B) Das erhaltene Rohprodukt wird unter Rühren mit 25 mL DCM versetzt und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die braune, trübe Reaktionsmischung wird filtriert. Anschließend wird das braune, klare Filtrat in 500 mL eisgekühlten Ethanol gegossen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bis zu einem Endvolumen von 100 mL entfernt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

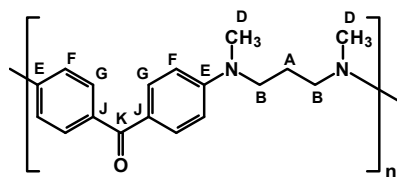
5.3.2.1.1 Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Diamins

Umsetzung von DFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin (DMPD) (**R-DFB3**)

m_{DFB} [g] n_{DFB} [mmol]	m_{DMPD} [g] n_{DMPD} [mmol] V_{DMPD} [mL]	$m_{K_2CO_3}$ [g] $n_{K_2CO_3}$ [mmol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
3.71	1.78	4.70	27.50		3.75
17.00	17.42	34.00	351.96	(A)	13.38
	2.2		25.0		79

Charakterisierung **R-DFB3**

C₁₈H₂₀N₂O (280.36 g mol⁻¹ pro Einheit) **IR** (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3080 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2881 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$); 1318 ($\delta_{\text{CHaliph.}}$) **¹H-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.92 (bs, 2H, *H*_A); 2.98 (s, 6H, *H*_D); 3.37–3.53 (m, 4H, *H*_B); 6.65 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{*H*_F*H*_G} = 8.8); 7.66 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{*H*_G*H*_F} = 8.7); Signale bei 7.09 und 7.73 deuten auf Endgruppen hin **¹³C-{¹H}-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 24.6 (*C*_A); 38.5 (*C*_B); 50.1 (*C*_D); 110.7 (*C*_F); 126.3 (*C*_J); 132.3 (*C*_G); 151.9 (*C*_E); 193.3 (*C*_K) **¹⁹F-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): kein Signal **DSC** (*T* [°C]): *T*_S = 146.

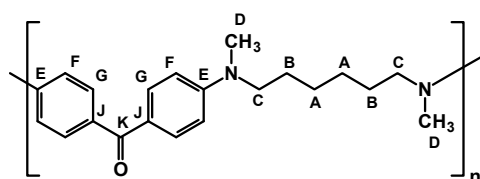


Umsetzung von DFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD) (*R*-DFB6)

m_{DFB} [g] n_{DFB} [mmol]	m_{DMHD} [g] n_{DMHD} [mmol] V_{DMHD} [mL]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [g] $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mmol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
3.71	2.45	4.70	27.50		4.13
17.00	17.00	34.00	351.96	(A)	12.81
	3.00		25.00		75

Charakterisierung *R*-DFB6

C₂₁H₂₆N₂O (322.43 g mol⁻¹ pro Einheit) **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3082 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2928 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$) **¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 1.37 (bs, 4H, *H_A*); 1.61 (bs, 4H, *H_B*); 2.99 (s, 6H, *H_D*); 3.29–3.44 (m, 4H, *H_C*); 6.65 (d, 4H, *H_F*, ³*J_{H_FH_G}* = 8.6); 7.67 (d, 4H, *H_G*, ³*J_{H_GH_F}* = 8.6) **¹³C-{¹H}-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (*C_A* u. *C_B*); 38.5 (*C_D*); 52.5 (*C_C*); 110.4 (*C_F*); 126.0 (*C_J*); 132.3 (*C_G*); 151.9 (*C_E*); 193.3 (*C_K*) **¹⁹F-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** kein Signal **DSC (*T* [°C]):** *T_S* = 131.

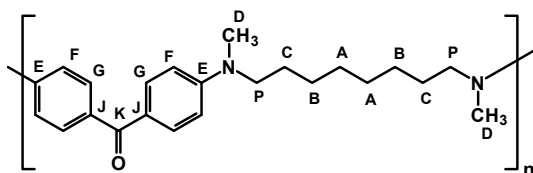


Umsetzung von DFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,8-octandiamin (DMOD) (*R*-DFB8)

m_{DFB} [g] n_{DFB} [mmol]	m_{DMOD} [g] n_{DMOD} [mmol] V_{DMOD} [mL]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [g] $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mmol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
1.27	1.00	3.21	11.00		1.62
5.82	5.82	23.22	14.08	(A)	4.62
	1.3		10.0		80

Charakterisierung *R*-DFB8

C₂₃H₃₀N₂O (350.48 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3082 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2920 u. 2852 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) ¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.34 (bs, 8H, *H*_A u. *H*_B); 1.55–1.65 (m, 4H, *H*_C); 2.99 (s, 6H, *H*_D); 3.37 (t, 4H, *H*_P, ³*J*_{*H*_P*H*_C} = 7.0); 6.65 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{*H*_F*H*_G} = 8.6); 7.67 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{*H*_G*H*_F} = 8.6) ¹³C-{¹H}-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 27.1 u. 27.3 (*C*_A u. *C*_B); 29.8 (*C*_C); 38.5 (*C*_D); 52.3 (*C*_L); 110.5 (*C*_F); 125.9 (*C*_J); 132.3 (*C*_G); 152.0 (*C*_E); 193.3 (*C*_K) ¹⁹F-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): kein Signal DSC (*T* [°C]): *T*_S = 113.



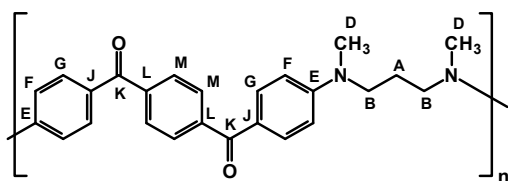
5.3.2.1.2 Variation der eingesetzten Ketonverbindung

Umsetzung von BFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin (DMPD) (*R*-BFB3)

m_{BFB} [g] n_{BFB} [mol]	m_{DMPD} [g] n_{DMPD} [mol] V_{DMPD} [mL]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [g] $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mol] Ausb. [%]
5.48	1.78	4.70	27.50		5.87
17.00	17.42	34.00	351.96	(A)	15.27
	2.2		25.0		90

Charakterisierung R-BFB3

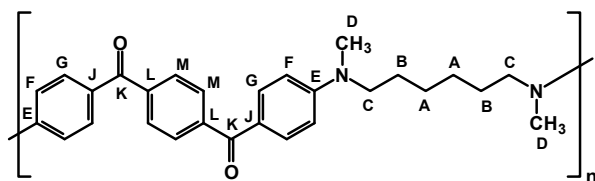
C₂₅H₂₄N₂O₂ (384.46 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3055 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2882 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1582 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 1.89–2.02 (m, 2H, H_A); 3.03 (s, 6H, H_D); 3.41–3.54 (m, 4H, H_B); 6.68 (d, 4H, H_F , $^3J_{\text{H}_F\text{H}_G} = 8.6$); 7.71 (s, 4H, H_L); 7.75 (d, 4H, H_G , $^3J_{\text{H}_G\text{H}_F} = 8.6$) **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 24.8 (C_A), 38.6 (C_D), 50.1 (C_B); 110.8 (C_F); 124.6 (C_J); 129.1 (C_G); 133.0 (C_M); 141.7 (C_L); 152.7 (C_E); 194.1 (C_K) **¹⁹F-NMR (d₂-DM δ [ppm], J [Hz]):** kein Signal **DSC (T [°C]):** $T_S = 136$.

Umsetzung von BFB mit N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin (DMHD) (R-BFB6)

m_{BFB} [g] n_{BFB} [mmol]	m_{DMHD} [g] n_{DMHD} [mmol] V_{DMHD} [mL]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [g] $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mmol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
5.48	2.45	4.70	27.50		6.46
17.00	17.00	34.00	351.96	(A)	15.15
	3.0		25.0		89

Charakterisierung R-BFB6

C₂₈H₃₀N₂O₂ (426.53 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3079 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2925 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1582 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 1.38 (bs, 4H, H_A); 1.62 (bs, 4H, H_B); 3.04 (s, 6H, H_D); 3.42 (t, 4H, H_C , $^3J_{\text{H}_C\text{H}_B} = 7.3$); 6.69 (d, 4H, H_F , $^3J_{\text{H}_F\text{H}_G} = 9.0$); 7.75 (s, 4H, H_L); 7.78 (d, 4H, H_G , $^3J_{\text{H}_G\text{H}_F} = 9.0$) **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 27.1 und 27.2 (C_A u. C_B), 38.6 (C_D), 52.5 (C_C); 110.6 (C_F); 124.1 (C_J); 129.1 (C_G); 133.0 (C_M); 141.8 (C_L); 152.8 (C_E); 194.0 (C_K) **¹⁹F-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** kein Signal **DSC (T [°C]):** $T_S = 134$.

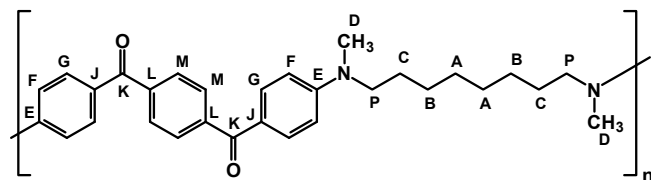


Umsetzung von BFB mit *N,N'*-Dimethyl-1,8-octandiamin (DMOD) (*R*-BFB8)

m_{BFB} [g] n_{BFB} [mmol]	m_{DMOD} [g] n_{DMOD} [mmol] V_{DMOD} [mL]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [g] $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mmol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
1.78	1.00	3.21	11.00		2.260
5.80	5.80	23.23	140.79	(A)	0.005
	1.3		10.0		86

Charakterisierung *R*-BFB8

C₃₀H₃₄N₂O₂ (454.58 g mol⁻¹ pro Einheit) **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3083 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2925 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 1.34 (bs, 8H, *H*_A u. *H*_B); 1.55–1.71 (m, 4H, *H*_C); 3.02 (s, 6H, *H*_D); 3.39 (t, 4H, *H*_P, ³*J*_{*H*_P*H*_C} = 7.0); 6.66 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{*H*_F*H*_G} = 8.6); 7.72 (s, 4H, *H*_L); 7.75 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{*H*_G*H*_F} = 8.6) **¹³C-{¹H}-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (*C*_A u. *C*_B), 29.7 (*C*_C), 38.6 (*C*_D); 52.6 (*C*_P); 110.6 (*C*_F); 124.1 (*C*_J); 129.1 (*C*_G); 133.0 (*C*_M); 141.8 (*C*_L); 152.9 (*C*_E); 194.1 (*C*_K) **¹⁹F-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** kein Signal **DSC (*T* [°C]):** *T*_S = 156.



5.3.2.1.3 Variation des Lösungsmittels

$m_{\text{DFB}} [\text{g}]$ $n_{\text{DFB}} [\text{mol}]$	$m_{\text{DMHD}} [\text{g}]$ $n_{\text{DMHD}} [\text{mol}]$ $V_{\text{DMHD}} [\text{mL}]$	$m_{\text{Base}} [\text{g}]$ $n_{\text{Base}} [\text{mol}]$ Base	$m_{\text{LM}} [\text{g}]$ $n_{\text{LM}} [\text{mmol}]$ $V_{\text{LM}} [\text{mL}]$ Lösungsmittel	Reinigungs- Methode	$m_{\text{Ausb.}} [\text{g}]$ $n_{\text{Ausb.}} [\text{mol}]$ Ausb. [%]
3.71	2.45	4.70	27.50		4.13
17.00	17.00	34.00	351.96	(A)	12.81
	3.0	K_2CO_3	25.0		75
DMSO (R-DFB6)					
1.83	1.21	4.64	25.18		0.98
8.39	8.39	33.56	150.52	(A) + (B)	3.04
	1.5	K_2CO_3	25.0		22
CHP (R-DFB6a)					
3.71	2.45	4.70	31.50		4.053
17.00	17.00	34.00	262.13	(A)	12.57
	3.0	K_2CO_3	25.00		74
Sulfolan (R-DFB6b)					

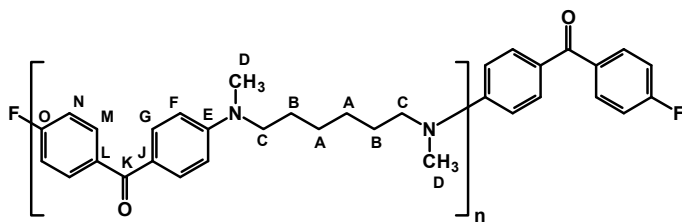
Charakterisierung R-DFB6

siehe Seite 133: Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon mit N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin.

Charakterisierung R-DFB6a

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3057 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2926 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) ¹H-NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): 1.38 (bs, 4H, H_{A}); 1.62 (bs, 4H, H_{B}); 3.00 (s, 6H, H_{D}); 3.34–3.43 (m, 4H, H_{C}); 6.65 (d, 4H, H_{F} , $^3J_{\text{H}_{\text{F}}\text{H}_{\text{G}}} = 8.6$); 7.66 (d, 4H, H_{G} , $^3J_{\text{H}_{\text{G}}\text{H}_{\text{F}}} = 8.6$); Signale bei 7.13 und 7.68–7.77 weisen auf Endgruppen hin ¹³C-{¹H}-NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): 27.1 u. 27.2 (C_{A} u. C_{B}); 38.5 (C_{D}); 52.5 (C_{C}); 110.4 (C_{F}); 110.6; 115.2 (d, C_{N} , $^2J_{\text{C}_{\text{N}}^{19}\text{F}} = 22.1$); 118.5, 124.2; 125.9 (C_{J}); 132.0 (d, C_{M} , $^3J_{\text{C}_{\text{M}}^{19}\text{F}} = 8.8$); 132.3 (C_{G}); 132.8, 135.8 (C_{L}); 151.9 (C_{E});

152.7; 193.3 (C_K) ^{19}F -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): -110.0 bis -109.9 (m, ^1H - ^{19}F , $^3J_{\text{HN}^{19}\text{F}} = 8.6$, $^4J_{\text{HM}^{19}\text{F}} = 5.7$) DSC (T [$^{\circ}\text{C}$]): $T_S = 102$.



Charakterisierung R-DFB6b

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ ($322.432 \text{ g mol}^{-1}$ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3079 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2927 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) ^1H -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): 1.37 (bs, 4H, H_A); 1.61 (bs, 4H, H_B); 2.99 (s, 6H, H_D); 3.34–3.42 (m, 4H, H_C); 6.65 (d, 4H, H_F , $^3J_{\text{HFH}_G} = 8.6$); 7.66 (d, 4H, H_G , $^3J_{\text{HGHF}} = 8.6$) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): 27.1 u. 27.2 (C_A u. C_B); 38.5 (C_D); 52.5 (C_C); 110.5 (C_F); 126.0 (C_J); 132.3 (C_G); 151.9 (C_E); 193.3 (C_K) ^{19}F -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): kein Signal DSC (T [$^{\circ}\text{C}$]): $T_S = 133$.

5.3.2.1.4 Variation der verwendeten Base

Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon mit *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin unter Verwendung von K_2CO_3 und CsF als Base

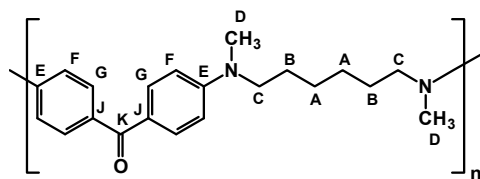
m_{DFB} [g] n_{DFB} [mol]	m_{DMHD} [g] n_{DMHD} [mol] V_{DMHD} [mL]	m_{Base} [g] n_{Base} [mol] Base	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL]	Reinigungs- Methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mol] Ausb. [%]
3.71	2.45	4.70	27.50		4.13
17.00	17.00	34.00	351.96	(A)	12.81
	3.0	K_2CO_3 (R-DFB6)	25.0		75
3.71	2.45	5.16	27.50		4.72
17.00	17.00	34.00	351.96	(A)	14.63
	3.0	CsF (R-DFB6c)	25.0		86

Charakterisierung R-DFB6

siehe Seite 133: Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon mit N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin.

Charakterisierung R-DFB6c

C₂₁H₂₆N₂O (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 1.37 (bs, 4H, H_A); 1.61 (bs, 4H, H_B); 2.98 (s, 6H, H_D); 3.34–3.40 (m, 4H, H_C); 6.64 (d, 4H, H_F, ³J_{H_FH_G} = 8.6); 7.66 (d, 4H, H_G, ³J_{H_GH_F} = 8.6) **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (C_A u. C_B); 38.5 (C_D); 52.5 (C_C); 110.5 (C_F); 126.0 (C_J); 132.3 (C_G); 151.9 (C_E); 193.3 (C_K) **¹⁹F-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** –152.0 (s), –151.9 (s) **DSC (T [°C]):** T_S = 136.

5.3.2.1.5 Variation des eingesetzten Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$

m_{DFB} [g] n_{DFB} [mmol]	m_{DMHD} [g] n_{DMHD} [mmol] V_{DMHD} [mL]	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [g] $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [mmol]	m_{DMSO} [g] n_{DMSO} [mmol] V_{DMSO} [mL] $n_{\text{DMSO}} : n_{\text{DFB}}$	Reinigungs- methode	$m_{\text{Ausb.}}$ [g] $n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
3.71	2.45	4.70			1.370
17.00	17.00	34.00	-	(B)	4.25
	3.0		0 : 1 (R-DFB6d)		25
3.71	2.45	4.70	4.07		3.29
17.00	17.00	34.00	52.09	(A)	0.010
	3.0		3.7		60
			3 : 1 (R-DFB6e)		
3.71	2.45	4.70	12.10		3.83
0.017	17.00	34.00	15.49	(A)	11.88
	3.00		11.0		70
			9 : 1 (R-DFB6f)		

Fortsetz. Tab.

3.71	2.45	4.70	20.35		3.72
17.00	17.00	34.00	260.45	(A)	11.54
	3.0		18.5		68
15 : 1 (R-DFB6g)					
3.71	2.45	4.70	27.50		3.33
17.00	17.00	34.00	351.96	(A)	10.33
	3.0		25.0		61
21 : 1 (R-DFB6)					
3.71	2.45	4.70	40.70		5.15
17.00	17.00	34.00	520.91	(A)	15.97
	3.0		37.0		94
30 : 1 (R-DFB6h)					

Charakterisierung R-DFB6

siehe Seite 133: *Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon mit N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin*

Charakterisierung R-DFB6d

C₂₁H₂₆N₂O (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3082 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2936 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1591 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 1.37 (bs, 4H, H_{A}); 1.61 (bs, 4H, H_{B}); 2.99 (s, 6H, H_{D}); 3.31–3.42 (m, 4H, H_{C}); 6.65 (d, 4H, H_{F} , $^3J_{\text{H}_{\text{F}}\text{H}_{\text{G}}} = 8.6$); 7.66 (d, 4H, H_{G} , $^3J_{\text{H}_{\text{G}}\text{H}_{\text{F}}} = 8.6$); Signale bei 7.13 (dd, $^3J_{\text{H}_{\text{F}}^{19}\text{F}} = 8.6$) und 7.68–7.77 (m, $^4J_{\text{H}_{\text{G}}^{19}\text{F}} = 5.5$) weisen auf Fluor-Endgruppen hin **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (C_{A} u. C_{B}); 38.5 (C_{D}); 52.5 (C_{C}); 110.5 (C_{F}); 126.0 (C_{J}); 132.3 (C_{G}); 132.8; 152.0 (C_{E}); 193.3 (C_{K}) **¹⁹F-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** –109.4 (s) **DSC (T [°C]):** $T_{\text{S}} = 125$.

Charakterisierung R-DFB6e

C₂₁H₂₆N₂O (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3080 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2929 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1521 ($\nu_{\text{C=Carom.}}$) ¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.37 (bs, 4H, *H*_A); 1.61 (bs, 4H, *H*_B); 2.99 (s, 6H, *H*_D); 3.33–3.41 (m, 4H, *H*_C); 6.65 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{H_FH_G} = 8.6); 7.66 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{H_GH_F} = 8.6) ¹³C-{¹H}-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 27.1 u. 27.2 (*C*_A, *C*_B); 38.5 (*C*_D); 52.5 (*C*_C); 110.5 (*C*_F); 126.0 (*C*_J); 132.3 (*C*_G); 151.9 (*C*_E); 193.3 (*C*_K) ¹⁹F-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): kein Signal DSC (*T* [°C]): *T*_S = 129.

Charakterisierung R-DFB6f

C₂₁H₂₆N₂O (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3080 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2929 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$) ¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.37 (bs, 4H, *H*_A); 1.61 (bs, 4H, *H*_B); 2.99 (s, 6H, *H*_D); 3.37 (t, 4H, *H*_C, ³*J*_{H_CH_B} = 7.0); 6.65 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{H_FH_G} = 8.6); 7.66 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{H_GH_F} = 8.6) ¹³C-{¹H}-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm]): 27.1 u. 27.2 (*C*_A u. *C*_B); 38.5 (*C*_D); 52.5 (*C*_C); 110.5 (*C*_F); 126.0 (*C*_J); 132.3 (*C*_G); 151.9 (*C*_E); 193.3 (*C*_K) ¹⁹F-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): kein Signal DSC (*T* [°C]): *T*_S = 127.

Charakterisierung R-DFB6g

C₂₁H₂₆N₂O (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3080 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2928 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$) ¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.37 (bs, 4H, *H*_A); 1.61 (bs, 4H, *H*_B); 2.99 (s, 6H, *H*_D); 3.37 (t, 4H, *H*_C, ³*J*_{H_CH_B} = 7.0); 6.65 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{H_FH_G} = 8.6); 7.66 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{H_GH_F} = 8.6) ¹³C-{¹H}-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 27.1 u. 27.2 (*C*_A u. *C*_B); 38.5 (*C*_D); 52.5 (*C*_C); 110.5 (*C*_F); 126.0 (*C*_J); 132.3 (*C*_G); 152.0 (*C*_E); 193.3 (*C*_K) ¹⁹F-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): kein Signal DSC (*T* [°C]): *T*_S = 127.

Charakterisierung R-DFB6h

C₂₁H₂₆N₂O (322.432 g mol⁻¹ pro Einheit) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3081 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2927 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹H-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 1.37 (m, 4H, H_A); 1.61 (m, 4H, H_B); 2.99 (s, 6H, H_D); 3.37 (t, 4H, H_C, $^3J_{\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{B}} = 7.0$); 6.65 (d, 4H, H_F, $^3J_{\text{H}_\text{F}\text{H}_\text{G}} = 8.6$); 7.66 (d, 4H, H_G, $^3J_{\text{H}_\text{G}\text{H}_\text{F}} = 8.6$) **¹³C-{¹H}-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** 27.1 u. 27.2 (C_A u. C_B); 38.5 (C_D); 52.5 (C_C); 110.5 (C_F); 126.0 (C_J); 132.3 (C_G); 151.9 (C_E); 193.3 (C_K) **¹⁹F-NMR (d₂-DCM δ [ppm], J [Hz]):** kein Signal **DSC (T [°C]):** T_S = 124.

5.3.2.3 Synthese fluorendgruppentragender, oligomerer, aromatisch-aliphatischer Aminoketone

allgemeine Synthesevorschrift:

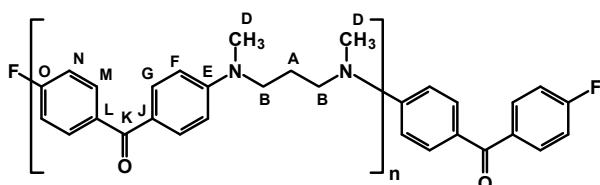
Es werden unter Rühren und Argonatmosphäre 4,4'-Difluorbenzophenon oder 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen mit Caesiumfluorid und dem sekundären, aliphatischen Diamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 200 °C für 48 h erhitzt. Dabei wird eine Verfärbung der Schmelze von weiß nach braun beobachtet. Anschließend wird die Schmelze langsam auf 50 °C abgekühlt. Die braune Schmelze wird langsam mit 25 mL DCM versetzt und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die braune, trübe Suspension langsam auf RT abgekühlt und filtriert. Das braune, klare Filtrat wird in ca. 500 mL eisgekühltem Ethanol gegossen. Das DCM wird im Vakuum entfernt. Der dabei ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit je 3 × 50 mL Ethanol und Wasser gewaschen. Zur Entfernung unumgesetzter Edukte wird der Feststoff in 100 mL Diethylether suspendiert und 1 h gerührt. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt, mit 3 × 50 mL Diethylether gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

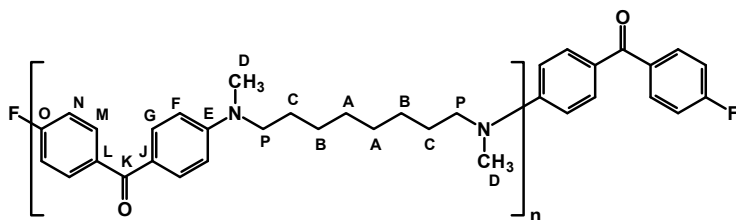
Verwendung von 4,4'-Difluorbenzophenon (DFB):

Bezeichnung	m_{DFB} [g]	m_{Diamin} [g]	m_{CsF} [g]	$m_{\text{Ausb.}}$ [g]
	n_{DFB} [mmol]	n_{Diamin} [mmol] V_{Diamin} [mL]	n_{CsF} [mmol]	$n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
Diamin				
O-DFB3	1.86	0.89	2.58	1.47
	8.50	8.50	16.98	5.24
		1.1		62
		DMPD		
O-DFB6	1.86	1.23	2.58	1.89
	8.50	8.50	16.98	5.85
		1.5		70
		DMHD		
O-DFB8	1.86	1.46	2.58	1.72
	8.50	8.50	16.98	4.89
		1.9		55
		DMOD		

Charakterisierung O-DFB3

C₃₁H₂₈F₂N₂O₂ (498.543 g mol⁻¹ für n = 1) **IR** (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3065 ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2924 ($\nu_{\text{CHaliph.}}$); 1583 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=Carom.}}$) **¹H-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.96 (bs, 4H, *H*_A); 3.02 (s, 6H, *H*_D); 3.47 (bs, 4H, *H*_C); 6.69 (d, 4H, *H*_F, ³*J*_{H_FH_G} = 8.8); 7.11 (dd, *H*_N, ³*J*_{H_NH_M} = 8.8, ³*J*_{H_N¹⁹F} = 8.8); 7.68 (d, 4H, *H*_G, ³*J*_{H_GH_F} = 8.8); 7.71–7.77 (m, *H*_M, ³*J*_{H_MH_N} = 9.0, ⁴*J*_{H_M¹⁹F} = 5.5) **¹³C-{¹H}-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 24.6 (*C*_A); 38.6 (*C*_D); 50.1 (*C*_B); 110.8 (*C*_F); 115.2 (*C*_N); 126.4 (*C*_J); 132.1 (*C*_M); 132.3 (*C*_G); 132.8; 151.9 (*C*_E); 193.2 (*C*_K) **¹⁹F-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): –109.28 bis –109.18 (m, ¹H-¹⁹F, ³*J*_{H_N¹⁹F} = 8.6, ⁴*J*_{H_M¹⁹F} = 5.7) **DSC** (*T* [°C]): *T*_G = 101; *T*_S = 127; *T*_Z = 404.



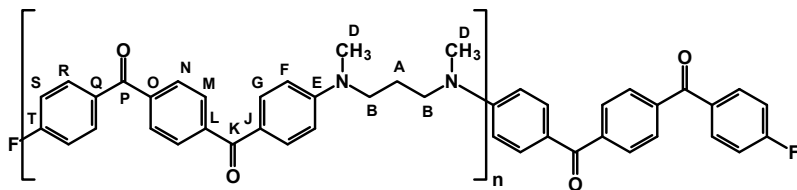


Verwendung von 1,4-Bis(4-fluorobenzoyl)benzen (BFB):

Bezeichnung	m_{BFB} [g]	m_{Diamin} [g]	m_{CsF} [g]	$m_{\text{Ausb.}}$ [g]
	n_{BFB} [mmol]	n_{Diamin} [mmol] V_{Diamin} [mL]	n_{CsF} [mmol]	$n_{\text{Ausb.}}$ [mmol] Ausb. [%]
Diamin				
O-BFB3	2.74	0.89	2.58	2.32
	8.50	8.50	16.98	5.74
		1.1		68
DMPD				
O-BFB6	2.74	1.23	2.58	2.15
	8.50	8.50	16.98	5.04
		1.5		59
DMHD				
O-BFB8	1.87	1.00	1.82	0.45
	5.80	5.80	11.98	9.90
		1.3		17
DMOD				

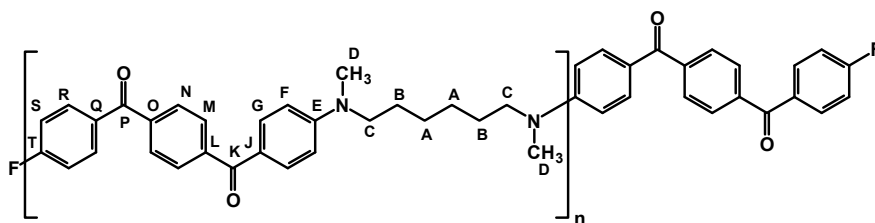
Charakterisierung O-BFB3

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ($706.744 \text{ g mol}^{-1}$ für $n = 1$) IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3052 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2897 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1594 ($\nu_{\text{C=O}}, \nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) $^1\text{H-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]): 1.91–2.00 (m, 2H, H_A); 3.03 (s, 6H, H_D); 3.44–3.52 (m, 4H, H_B); 6.68 (d, 4H, H_F , $^3J_{\text{H}_F\text{H}_G} = 8.6$); 7.70 (s, 4H, H_N u. H_M); 7.74 (d, 4H, H_G , $^3J_{\text{H}_G\text{H}_F} = 8.6$) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]): 24.8 (C_A), 38.6 (C_D); 50.1 (C_B); 110.8 (C_F); 124.6 (C_J); 129.1 (C_G); 133.0 (C_M , C_N); 141.7 (C_L , C_O), 152.7 (C_E); 194.1 (C_K , C_P) $^{19}\text{F-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]): –106.28 bis –109.20 (m) DSC (T [$^{\circ}\text{C}$]): $T_G = 141$; $T_Z = 385$.



Charakterisierung O-BFB6

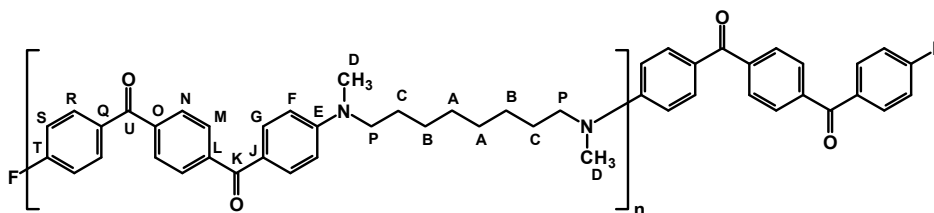
C₄₈H₄₂F₂N₂O₄ (748.822 g mol⁻¹ für n = 1) **IR** (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3052 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2935 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1594 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹H-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.37 (bs, 2H, *H_A*); 1.62 (bs, 4H, *H_B*); 3.01 (s, 6H, *H_D*); 3.39 (bs, 4H, *H_C*); 6.66 (d, 4H, *H_F*, ³*J_{H_FH_G}* = 8.6); 7.19 (dd, *H_S*, ³*J_{H_SH_R}* = 8.6, ³*J_{H_S19F}* = 8.6); 7.72 (s, 4H, *H_M* u. *H_N*); 7.75 (d, 4H, *H_G*, ³*J_{H_GH_F}* = 9.0); 7.79–7.89 (m, *H_R*, ³*J_{H_RH_S}* = 8.6, ⁴*J_{H_R19F}* = 5.5) **¹³C-{¹H}-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 27.1 u. 27.2 (*C_A* u. *C_B*); 38.6 (*C_D*); 52.5 (*C_C*); 110.6 (*C_F*); 124.1 (*C_J*); 129.1 (*C_G*); 133.0 (*C_M*, *C_N*); 141.8 (*C_L*, *C_O*); 152.8 (*C_E*); 194.0 (*C_K*, *C_P*) **DSC** (*T* [°C]): *T_G* = 101; *T_S* = 106; *T_Z* = 442.



Charakterisierung O-BFB8

C₅₀H₄₆F₂N₂O₄ (776.874 g mol⁻¹ für n = 1) **IR** (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3052 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2929 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1594 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹H-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 1.34 (bs, 8H, *H_A* u. *H_B*); 1.60 (bs, 4H, *H_C*); 3.02 (s, 6H, *H_D*); 3.39 (bs, 4H, *H_P*); 6.66 (d, 4H, *H_F*, ³*J_{H_FH_G}* = 8.6); 7.19 (dd, *H_S*, ³*J_{H_SH_R}* = 8.6, ³*J_{H_S19F}* = 8.6); 7.72 (s, 8H, *H_M* u. *H_N*); 7.75 (d, 4H, *H_G*, ³*J_{H_GH_F}* = 8.6); 7.79–7.90 (m, *H_R*, ³*J_{H_RH_S}* = 8.6, ⁴*J_{H_R19F}* = 5.5) **¹³C-{¹H}-NMR** (*d*₂-DCM δ [ppm]): 27.1 u. 27.2 (*C_A* u. *C_B*); 29.7 (*C_C*); 38.6 (*C_D*); 52.6 (*C_P*); 110.6 (*C_F*); 115.8 (d, *C_S*, ²*J_{C_S19F}* = 22.3); 123.8; 124.1 (*C_J*); 129.1 (*C_G*); 129.5; 132.9 (*C_M*, *C_N*); 133.0 (d, *C_R*, ³*J_{C_R19F}* = 7.7); 139.5; 143.2 (*C_L*, *C_O*); 152.9 (*C_E*); 165.8 (d, *C_T*, ¹*J_{C_T19F}* = 254.0); 194.1

(C_K , C_P) ^{19}F -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]: -106.38 bis -106.27 (m, ^1H - ^{19}F , $^3J_{\text{HS}^{19}\text{F}} = 8.6$, $^4J_{\text{HR}^{19}\text{F}} = 5.7$) DSC (T [$^\circ\text{C}$]): $T_G = 82$; $T_S = 163$; $T_Z = 388$.



5.3.2.3 Funktionalisierung und Modifizierung des Oligomers **O-DFB6** mittels

5.3.2.3.1 Mercaptoessigsäure (MES)

allgemeine Synthesevorschrift:

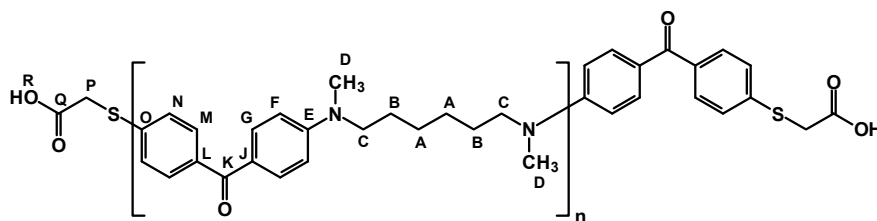
Unter Rühren und Argonatmosphäre werden 0.500 g (1.55 mmol) Oligomer **O-DFB6** mit 0.471 g (3.10 mmol) Cäsiumfluorid als Base und 0.286 g (0.22 mL, 3.10 mmol) versetzt und auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung langsam auf RT abgekühlt, mit 25 mL DCM versetzt und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelbraune Suspension wird filtriert. Das klare, braune Filtrat wird langsam in 500 mL Ethanol gegossen. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer bis auf ein Endvolumen von 50 mL eingengt. Der dabei ausfallende braune Feststoff wird abgesaugt, mit 3×50 mL Ethanol und Wasser gewaschen und im Vakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Es werden 0.4369 g (1.36 mmol, 87 %) des endgruppenfunktionalisierten Oligomers **O-DFB6-MES** als brauner Feststoff erhalten.

Charakterisierung **O-DFB6-MES**

$\text{C}_{185}\text{H}_{220}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_2$ ($3189.66\text{ g mol}^{-1}$ für $n = 8 + 2 \times \text{Cs}^+$) EA [%] ber.: C, 69.66; H, 6.95; N, 7.03; S, 2.01 gef.: C, 70.65; H, 7.49; N, 7.03; S, 5.96 IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3045 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2931 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1596 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) ^1H -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): 1.36 (bs, 4H, H_A); 1.61 (bs, 4H, H_B); 2.98 (s, 6H, H_D); 3.32–3.42 (m, 4H, H_C); 6.64 (d, 4H, H_F , $^3J_{\text{HFHG}} = 7.8$); 7.43 (d, H_N , $^3J_{\text{HNHM}} = 8.6$); 7.66 (d, 4H, H_G); 7.71 (d,

H_M , $^3J_{H_MH_N} = 7.8$) $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_2 -DCM δ [ppm]): 27.1 u. 27.2 (C_A u. C_B); 38.5 (C_D); 52.53 (C_C); 110.4 (C_F); 126.0 (C_J); 130.5 (C_M); 132.3 (C_G); 132.8; 151.9 (C_E); 193.3 (C=O , C_K) ^{19}F -NMR (d_2 -DCM δ [ppm], J [Hz]): kein Signal DSC (T [°C]): $T_G = 81$; $T_Z = 395$.



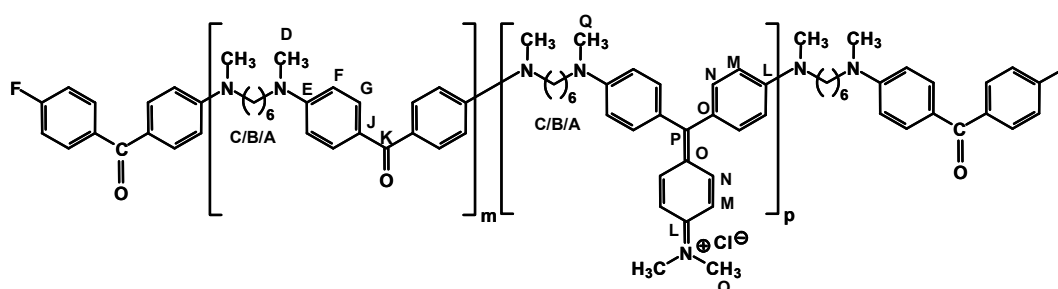
5.3.2.3.2 *N,N*-Dimethylanilin

0.50 g (0.92 mmol) Oligomer **O-DFB6** wird unter Rühren mit 7.67 g (50.00 mmol, 4.7 mL) Phosphorylchlorid versetzt und auf 90 °C für 30 min erhitzt. Dabei wird eine Verfärbung des Feststoffes von gelb über rot nach blau beobachtet. Anschließend wird der Reaktionsmischung 12.12 g (100.00 mmol, 13.0 mL) *N,N*-Dimethylanilin hinzu gegeben und für weitere 6 h erhitzt. Die Suspension wird danach auf RT abgekühlt und langsam unter Eiskühlung in 50 mL 36 % ige Salzsäure getropft. Danach wird die Lösung langsam in 250 mL Wasser gegossen und mit NaOH-Lösung neutralisiert. Das überschüssige Anilin-Derivat wird als azeotropes Gemisch mit Wasser abdestilliert. Die Zugabe des Wassers und die Destillation des Anilin/ Wasser-Gemisches wird solange wiederholt, bis keine ölige Phase mehr in der Vorlage beobachtet wird. Der erhaltene Feststoff wird in 100 mL 18 %ige HCl gelöst. Ausfallendes Aniliniumchlorid wird abgesaugt und das klare Filtrat wird langsam mit NaOH-Lösung neutralisiert (pH = 6.8–6.9). Der ausfallende blaue Feststoff wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Der blaue Feststoff wird mit 200 mL DCM versetzt und 30 min gerührt. Der unlösliche Feststoff wird abgesaugt und mit DCM gewaschen. Das klare Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Es werden 0.5610 g des funktionalisierten Oligomers **O-DFB6-KV** als kupferfarbenen Feststoff erhalten.

Charakterisierung O-DFB6-KV

$^1\text{H-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]): 1.37 (bs, H_A); 1.61 (m, H_B); 2.86 (s, H_D , H_Q), 2.99 (s, H_D , H_Q); 3.19 (bs, H_C); 3.37 (bs, H_C), 6.53–7.11 (H_F , H_M), 7.29–7.44 (m, H_N), 7.65–7.77 (m, H_G) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-CP-MAS-NMR}$ (Adamantan, δ [ppm]): 27.9 (C_A , C_B); 40.8 (C_D , C_Q); 53.4 (C_C); 111.9 (C_F , C_M); 126.3 (C_J , C_O); 131.0 (C_G); 139.7 (C_N); 149.1 (C_E); 155.0 (C_L); 175.0 (C_P); 192.7 (C_K) $^{19}\text{F-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]): –75.99 bis –71.12 (m, $^1\text{H-}^{19}\text{F}$) **UV/Vis** (DCM, $\lambda_{\text{max}} = 593 \text{ nm}$) **S [%]**: 22.



5.3.2.3.3 LAWESSONS Reagenz

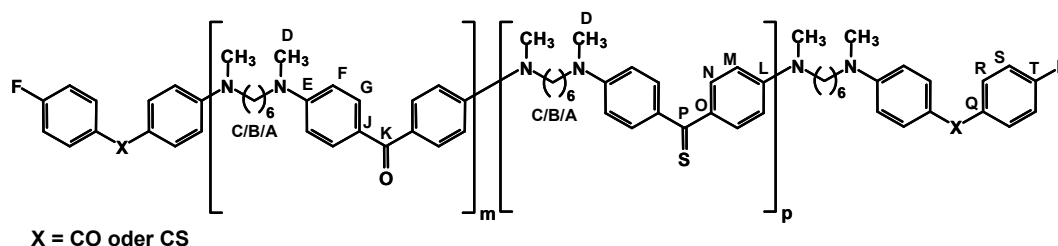
0.50 g (0.92 mmol) Oligomer **O-DFB6** wird unter Rühren mit 50 mL trockenem Acetonitril versetzt und auf 100 °C erhitzt. Danach erfolgt die Zugabe von 0.94 g (2.33 mmol) LAWESSONS Reagenz. Die Reaktionsmischung wird auf 100 °C für 24 h erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam unter Kühlung in 200 mL Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit 3 × 50 mL Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird der Feststoff mit 100 mL DCM versetzt und 30 min gerührt. Der unlösliche Feststoff wird abgesaugt und das klare gelbrote Filtrat wird mittels Vakuum eingedunstet. Der rotbraune Feststoff **O-DFB6-Thio** wird im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Es werden 0.4329 g eines rotbraunen Feststoffes erhalten.

Charakterisierung O-DFB6-Thio

$\text{C}_{181}\text{H}_{216}\text{F}_2\text{N}_{16}\text{O}_{6.12}\text{S}_{2.88}$ (2843.91 g mol $^{-1}$ für $n = 8$ und $S = 36 \%$) **EA [%] ber.:** C, 76.44; H, 7.66; N, 7.88; **gef.:** C, 68.51; H, 7.02; N, 7.16 **IR** (KBr $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]): 3082

($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2931 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1596 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **$^1\text{H-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]):** 1.36 (bs, H_A); 1.62 (bs, H_B); 2.99 (s, H_D); 3.38 (bs, H_C); 6.58 (d, H_F , $^3J_{\text{H}_F\text{H}_G} = 7.8$); 6.65 (bs, H_M); 7.00–7.06 (m, H_S); 7.09–7.15 (m, H_S); 7.61–7.80 (m, H_G , H_N , H_R) **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm]):** 27.1 u. 27.2 (C_A u. C_B); 38.5 (C_D); 38.7 (C_D); 52.5 (C_C); 52.7 (C_C); 110.2 (C_F); 110.5 (C_F); 110.6; 114.7 (d, C_S , $^2J_{\text{C}_S^{19}\text{F}} = 21.5$); 115.2 (d, C_S , $^2J_{\text{C}_S^{19}\text{F}} = 22.3$); 124.3 u. 126.0 (C_O , C_J); 131.5 (d, C_R , $^3J_{\text{C}_R^{19}\text{F}} = 8.4$); 132.0 (d, C_R , $^3J_{\text{C}_R^{19}\text{F}} = 9.2$); 132.3 u. 132.8 (C_G , C_N); 133.1; 133.3; 136.0; 151.9 u. 152.4 (C_E , C_L); 152.7; 164.7 (d, C_T , $^1J_{\text{C}_T^{19}\text{F}} = 250.9$); 193.2 u. 193.3 (C_K), 227.5 (C_P) **$^{19}\text{F-NMR}$ ($d_2\text{-DCM}$ δ [ppm], J [Hz]):** –111.54 bis –111.45 (m, $^1\text{H-}^{19}\text{F}$, $^3J_{\text{H}_S^{19}\text{F}} = 8.6$, $^4J_{\text{H}_R^{19}\text{F}} = 5.7$), –109.69 bis –109.53 (m, $^1\text{H-}^{19}\text{F}$, $^3J_{\text{H}_S^{19}\text{F}} = 8.6$, $^4J_{\text{H}_R^{19}\text{F}} = 5.7$) **UV/Vis (DCM, $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm):** **S [%]:** 36.



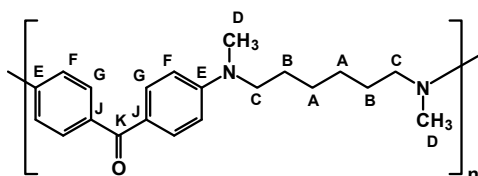
5.3.2.3 Synthese des polymeren aromatisch-aliphatischen Aminoketons **P-DFB6**

Es werden unter Rühren 0.25 g (0.77 mmol) des Oligomers **O-DFB6** mit 0.11 g (0.14 mL, 0.79 mmol) *N,N'*-Dimethyl-1,6-hexandiamin und 0.26 g (1.55 mmol) Cäsiumfluorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 200 °C für 48 h erhitzt. Dabei wird eine Verfärbung der Schmelze von gelbbraun nach braun beobachtet. Anschließend wird die Schmelze langsam auf 50 °C abgekühlt. Die braune Schmelze wird langsam mit 25 mL Wasser versetzt und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der braune Feststoff abgesaugt, mit je 3 × 50 mL Wasser und Ethanol gewaschen. Anschließend wird der Feststoff im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C getrocknet.

Es werden 0.1547 g (0.46 mmol, 60 %) eines braunen Feststoffes erhalten.

Charakterisierung P-DFB6

C₃₁H₂₈F₂N₂O₂ (498.543 g mol⁻¹ pro Einheit) **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 2929 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1588 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹³C-{¹H}-CP-MAS-NMR (Adamantan, δ [ppm]):** 27.6 (C_A und C_B); 37.9 (C_D); 52.3 (C_C); 110.7 (C_F); 125.0 (C_J); 132.7 (C_G); 152.3 (C_E); 193.2 (C_K) **DSC (T [°C]):** T_G = 90; T_S = 103; T_Z = 418.

**5.3.3 Zyklische, aromatisch-aliphatische Aminoketone**

5.3.3.1 Synthese und Strukturcharakterisierung

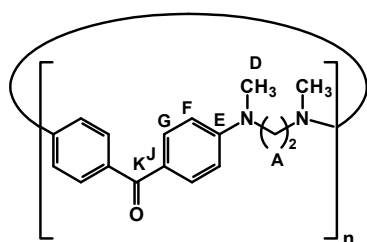
allgemeine Synthesevorschrift:

Das Keton wird anfänglich unter Rühren und Argonatmosphäre in DMSO gelöst (DFB, DCDNB) oder suspendiert (BFB). Anschließend werden K₂CO₃ als Base sowie N,N'-Dimethylethylendiamin (DMED) hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 200 °C für 48 h erhitzt. Bei der Umsetzung wird eine Verfärbung der Reaktionsmischung von farblos, klar (DFB) bis rotbraun, trüb sowie orange, klar (BFB → löst sich in der Hitze) braun, trüb beobachtet. Danach wird die Reaktionsmischung langsam abgekühlt und in 1000 mL Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird zur Entfernung des restlichen K₂CO₃, DMSO und der niedermolekularer Reaktionsprodukte konsekutiv mit 200 mL Wasser, 2-Propanol und DCM mittels Soxhlet extrahiert. Der Feststoff wird im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Zyklus	Keton	$m_{\text{Keton}} [\text{g}]$ $n_{\text{Keton}} [\text{mmol}]$	$m_{\text{DMED}} [\text{g}]$ $n_{\text{DMED}} [\text{mmol}]$ $V_{\text{DMED}} [\text{mL}]$	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} [\text{g}]$ $n_{\text{K}_2\text{CO}_3} [\text{mmol}]$	$m_{\text{Ausb.}} [\text{g}]$ $n_{\text{Ausb.}} [\text{mmol}]$ Ausb. [%]
Z-DFB2		6.11	2.47	7.74	4.32
		28.00	28.00	56.00	8.11
			3.0		58
Z-BFB2		5.48	1.50	4.70	5.42
		17.00	17.00	34.00	7.32
			1.8		86
Z-DCDNB2		9.55	2.47	7.74	1.14
		28.00	28.00	56.00	1.60
			3.0		11.4

Charakterisierung Z-DFB2

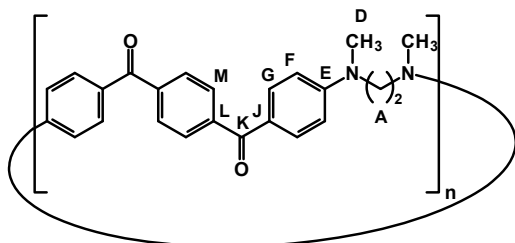
$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ ($532.65 \text{ g mol}^{-1}$ für $n = 2$) **EA [%] ber.:** C, 73.89; H, 6.75; N, 10.13 für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2 + 1 \times \text{HF}$ **gef.:** C, 74.41; H, 6.91; N, 9.88 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]):** 3057 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2891 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1596 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR (Adamantan, δ [ppm]):** 37.3 (C_{D}); 47.5 (C_{A}); 107.6 u. 112.5 (C_{F}); 126.0 (C_{J}); 133.1 (C_{G}); 151.1 (C_{E}); 189.8 (C_{K}) **^{19}F -NMR (PTFE, δ [ppm]):** -122.4 (Teflon); -140.7 **DSC (T [$^{\circ}\text{C}$]):** $T_{\text{S}} = 210$; $T_{\text{Z}} = 393$.



Charakterisierung Z-BFB2

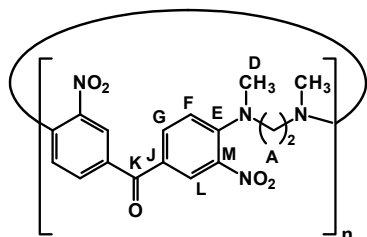
$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$ ($740.86 \text{ g mol}^{-1}$ für $n = 2$) **EA [%] ber.:** C, 75.77; H, 5.96; N, 7.36 für $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4 + 1 \times \text{HF}$ **gef.:** C, 75.36; H, 6.05; N, 7.34 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]):** 3047 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2911 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1642 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1591 ($\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR (Adamantan, δ [ppm]):** 38.1 (C_{D}); 47.7 (C_{A}); 107.2 u. 110.9 (C_{F}); 124.7 (C_{J}); 129.1

(C_G); 133.4 (C_M); 135.5; 139.6 (C_L); 150.8 (C_E); 193.0 (C_K) **DSC (T [°C]):** T_S = 316; T_Z = 381.



Charakterisierung Z-DCDNB2

C₃₄H₃₂N₈O₁₀ (712.68 g mol⁻¹ für n = 2) **EA [%] ber.:** C, 57.30; H, 4.53; N, 15.72
gef.: C, 57.73; H, 4.75; N, 15.51 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹):** 3072 (ν_{CH_{arom.}}); 2896 (ν_{CH_{aliph.}});
 1601 (ν_{C=O} u. ν_{C=C_{arom.}}); 1526 (ν_{(asym) NO₂}); 1304 (ν_{(sym) NO₂}) **¹³C-{¹H}-CP-MAS-NMR**
(Adamantan, δ [ppm]): 36.8 (C_D); 50.7 (C_A); 117.9 (C_F); 124.1 (C_L, C_J); 129.4 (C_G);
 136.4 (C_M); 147.2 (C_E); 185.6 (C_K) **DSC (T [°C]):** T_S = 146; T_Z = 281.

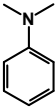
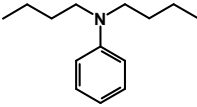


5.3.3.2 Funktionalisierung mit Anilin-Derivaten

allgemeine Synthesevorschrift:

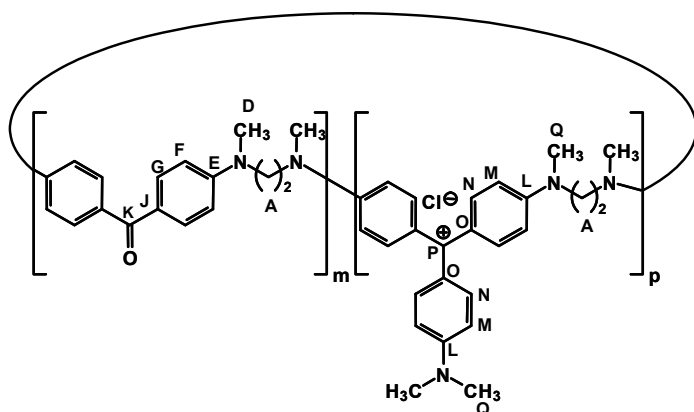
Der Makrozyklus wird unter Rühren mit Phosphorylchlorid versetzt und auf 90 °C für 30 min erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsmischung das entsprechende Anilin-Derivat hinzu gegeben und für weitere 6 h erhitzt. Die Suspension wird danach auf RT abgekühlt und langsam unter Eiskühlung in 50 mL 36 % ige Salzsäure getropft. Danach wird die Lösung langsam in 250 mL Wasser gegossen und mit NaOH-Lösung neutralisiert. Das überschüssige Anilin-Derivat wird als azeotropes Gemisch

mit Wasser abdestilliert. Die Zugabe des Wassers und die Destillation des Anilin/Wasser-Gemisches wird solange wiederholt, bis keine ölige Phase mehr in der Vorlage beobachtet wird. Der Rückstand wird in 100 mL 18 %ige Salzsäure gelöst. Eventuell ausfallendes Aniliniumchlorid wird abgesaugt und das klare Filtrat wird langsam mit NaOH-Lösung neutralisiert (pH = 6.8–6.9). Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Zur Entfernung des zyklischen Eduktes wird der Feststoff mit 200 mL DCM versetzt und 30 min gerührt. Der unlösliche Feststoff wird abgesaugt und mit DCM gewaschen. Das klare Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Probe	Zyklus	Anilin-Derivat (AD)	m_{Zyklus} [g]	m_{POCl_3} [g]	m_{AD} [g]	$m_{\text{Ausb.}}$ [g]
			n_{Zyklus} [mmol]	n_{POCl_3} [mmol] V_{POCl_3} [mL]	n_{AD} [mmol] V_{AD} [mL]	
Z-DFB2-KV	Z-DFB2		0.50	7.67	12.12	0.50
			0.94	50.00	100.00	
				4.7	13.0	
Z-DFB2-KVa	Z1-DFB2		0.25	3.83	10.27	0.32
			0.47	25.00	50.00	
				2.4	11.3	

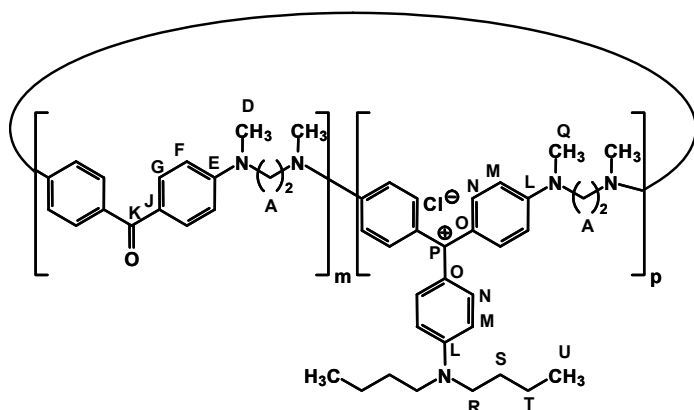
Charakterisierung Z-DFB2-KV

C₆₇H₇₄N₈OCl₂ (1078.22 g mol⁻¹ n = 3 und S = 66 % + 1/3 NaCl) **EA [%] ber.:** C, 73.30; H, 6.80; N, 10.21 **gef.:** C, 73.32; H, 7.46; N, 9.87 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]):** 3072 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2891 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 1586 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) **¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]):** 2.86 und 2.93 (bs, *H_D*, *H_Q*); 3.19 (bs, *H_A*); 6.48–7.75 (*H_E*, *H_F*, *H_M*, *H_N*) **¹³C-{¹H}-CP-MAS-NMR (Adamantan, δ [ppm]):** 40.8 (*C_D*, *C_Q*); 51.1 (*C_A*); 112.4 (*C_F*, *C_M*); 126.2, 130.4 und 139.4 (*C_G*, *C_J*, *C_O*, *C_N*); 149.4 und 155.5 (*C_E*, *C_L*); 174.1(*C_P*); 191.4 (*C_K*) ***T_s* [°C]:** 206–221.



Charakterisierung Z-DFB2-KVa

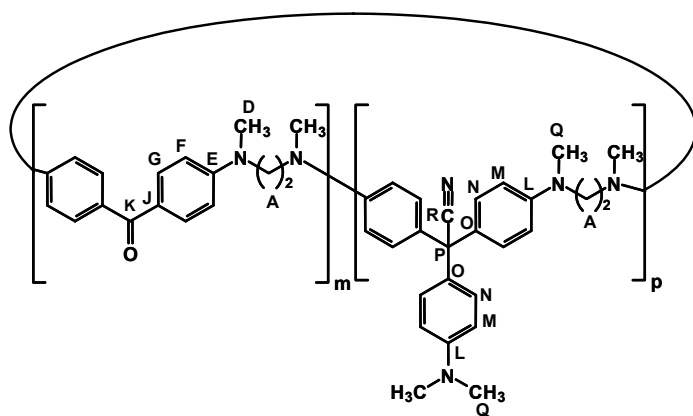
C₆₂H₈₀N₆Cl₂ (980.21 g mol⁻¹) ¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 0.96 (bs, *H_U*); 1.25–1.76 und 2.92–4.05 (*H_A*, *H_D*, *H_Q*, *H_R*, *H_S*, *H_T*); 6.55–7.76 (*H_F*, *H_G*, *H_M*, *H_N*)
¹³C-{¹H}-CP-MAS-NMR (Adamantan, δ [ppm]): 14.5 (*C_U*); 20.5 (*C_T*); 30.3 (*C_S*); 39.6 (*C_D*, *C_Q*); 51.0 (*C_A*, *C_R*); 112.0 (*C_F*, *C_M*); 126.4, 131.8 und 139.4 (*C_G*, *C_J*, *C_O*, *C_N*); 146.9 und 154.7 (*C_E*, *C_L*); 175.2 (*C_P*); 192.5 (*C_K*).



Charakterisierung Z-DFB2-KV-CN

C₆₉H₇₄N₁₀O (1059.35 g mol⁻¹ *n* = 3, *S* = 66 %) **EA [%] ber.:** C, 78.23; H, 7.04; N, 13.22 **gef.:** C, 75.33; H, 6.92; N, 12.02 **IR (KBr $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹):** 3077 ($\nu_{\text{CH}_{\text{arom.}}}$); 2880 ($\nu_{\text{CH}_{\text{aliph.}}}$); 2230 (ν_{CN}); 1601 ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom.}}}$) ¹H-NMR (*d*₂-DCM δ [ppm], *J* [Hz]): 2.89 und 2.98 (bs, *H_D*, *H_Q*); 3.19 und 3.61 (bs, *H_A*) 6.60, 7.70 und 7.66 (*H_E*, *H_F*, *H_M*, *H_N*)
¹³C-{¹H}-CP-MAS-NMR (Adamantan, δ [ppm]): 40.5 (*C_D*); 50.0 (*C_A*); 55.5 (*C_P*);

111.6 (C_F , C_M , C_R); 129.5 (C_G , C_J , C_O , C_N); 148.5 (C_E , C_L); 191.4 (C_K) T_s [°C]: 207–226.



6 Literaturverzeichnis

- [1] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1976**.
- [2] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 2. unveränderte Aufl., Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, **1972**.
- [3] E. Winkler, H. Pielartzik, A. Schneller, *Angew. Makrom. Chem.* **1997**, 244, 161–181.
- [4] A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 262–273.
- [5] M. Rehan, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 1, 18–30.
- [6] M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1046–1083.
- [7] A. Bartl, L. Wuckel, *Acta Polymerica* **2003**, 38, 338–339.
- [8] M. A. Gautier, M. I. Gibson, H.-A. Klok, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 50–60.
- [9] S.-H. Kim, C.-H. Ahn, S.-R. Keum, K. Koh, *Dyes and Pigments* **2005**, 65, 179–182.
- [10] T. Gyenes, A. Szilagyi, T. Lohonyai, M. Zrinyi, *Polym. Adv. Techn.* **2004**, 14, 757–762.
- [11] J. Schneider, A. Seeboth, *Materialwiss. Werkst.* **2003**, 32, 232–237.
- [12] H. K. Roth, M. Schrödner, *Materialwiss. Werkst.* **2003**, 34, 254–261.
- [13] H. K. Roth, S. Sensfuß, M. Schrödner, R.-I. Stohn, W. Clemens, A. Bernds, *Materialwiss. Werkst.* **2001**, 32, 789–794.
- [14] J. Griffiths, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 27, 21–31.
- [15] W. Sabnis, E. Ross, J. Köthe, R. Naumann, W. Fischer, W.-D. Mayer, G. Wieland, E. J. Newman, C. M. Wilson, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Indicator Reagents*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2008**.
- [16] H. A. Klein, H. P. Latscha, G. W. Linti, *Analytische Chemie*, 4. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2003**.
- [17] <http://www.bautschweb.de/chemie/kristallviolett/kristallviolett.htm>
- [18] W. Gottwald, K. H. Heinrich, *UV/Vis-Spektroskopie für Anwender*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1998**.
- [19] R. Maldener, *Schlaglichter der Chemiegeschichte*, 1. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. M., **1998**.
- [20] K. Müller, *Tintenfass und Löschpapier*, 3. Aufl., Verlag Müller, Landau-Nussdorf, **1999**.
- [21] M. L. Herz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6777–6785.
- [22] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, 2. überarb. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, **1992**.

- [23] V. V. Koršak, *Acta Polymerica* **31** **1980**, 2, 90–99.
- [24] H. R. Kricheldorf, *Polycondensation 2002*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Hamburg, **2002**.
- [25] V. V. Koršak, *Pure and Appl. Chem.* **1966**, 12, 101–115.
- [26] J. S. Moore, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4524–4528.
- [27] V. V. Koršak, *J. prakt. Chemie* **1971**, 313, 422–446.
- [28] H. R. Kricheldorf, *Macromolecules* **2003**, 36, 2302–2308.
- [29] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, R.-P. Krüger, G. Schulz, *Macromolecules* **2001**, 34, 8886–8893.
- [30] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, *Macromolecules* **2001**, 34, 8879–8885.
- [31] H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, M. Maskos, M. Schmidt, *Macromolecules* **2001**, 34, 713–722.
- [32] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, *Macromolecules* **2006**, 39, 3210–3216.
- [33] H. R. Kricheldorf, B. Schmidt, *Macromolecules* **1992**, 25, 5471–5476.
- [34] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, G. Schwarz, *Macromolecules* **2007**, 40, 199–204.
- [35] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, *J. Polym. Sci. Part A–Polym. Chem.* **2007**, 45, 5597–5605.
- [36] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2463–2469.
- [37] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, G. Schwarz, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2008**, 7, 511–515.
- [38] P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 392, 92–100.
- [39] D. Burmeister, M. Sander, K. H. Bergert, *Makromol. Chem.* **1965**, 89, 199–204.
- [40] H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr, *Makromol. Chem.* **1951**, 7, 82–103.
- [41] H. Batzer, *Makromol. Chem.* **1950**, 5, 5–82.
- [42] L. B. Sokolov, *Polymer Science U.S.S.R.* **1973**, 15, 440–447.
- [43] H. Herlinger, H.-P. Hörner, F. Druschke, H. Knöll, F. Haiber, *Angew. makromol. Chem.* **1973**, 29, 229–239.
- [44] H.-D. Schumann, *J. prakt. Chem.* **1971**, 313, 511–528.
- [45] G. W. Becker, L. Bottenbruch, R. Binsack, D. Braun, *Technische Thermoplaste*. 4. Polyamide, Hanser Verlag, **1998**.
- [46] H. S. Lee, M. Takeuchi, M. Kakimoto, S. Y. Kim, *Polymer Bull.* **2000**, 45, 319–329.
- [47] D. Gomez, S. P. Nunes, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 204, 2130–2141.

- [48] J. Ding, M. Day, G. P. Robertson, J. Roovers, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1070–1079.
- [49] F. W. Mercer, M. M. Fone, M. T. McKenzie, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 521–535.
- [50] Z. Li, J. Ding, G. P. Robertson, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2006**, 39, 6990–6996.
- [51] S. Liu, T. Chen, *Polymer* **2001**, 42, 3293–3296.
- [52] B. Kamerbeek, G. H. Kroes, W. Grolle, *Soc. Chem. Ind. (London)* **1961**, 13, 357–390.
- [53] H. R. Kricheldorf, *Macromolecules* **2003**, 36, 2302–2308.
- [54] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. bearb. Auflage, VCH Weinheim, **1986**.
- [55] J. Sauer, R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1960**, 9, 294–315.
- [56] H. Suhr, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 689, 109–117.
- [57] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie Band I*, 1. Auflage, Otto Saale Verlag, Verlag Sauerländer, Aarau, Frankfurt a. M., Salzburg, **1988**.
- [58] S. Spange, M. El-Sayed, H. Müller, G. Rheinwald, H. Lang, W. Poppitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4159–4168.
- [59] A. Seifert, S. Spange, H. Müller, S. Hesse, C. Jäger, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 77–81.
- [60] H. Suhr, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 3268–3276.
- [61] H. Suhr, H. Grube, *Ber. Buns. Ges.* **1966**, 5, 543–550.
- [62] H. Suhr, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 3277–3283.
- [63] C. F. Bernasconi, M. Kaufmann, Hch. Zollinger, *Helvetica Chimica Acta* **1966**, 49, 2563–2569.
- [64] I. Roth, S. Spange, *Macromolecules* **2005**, 38, 10034–10041.
- [65] C. Bernasconi, Hch. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 103–111.
- [66] C. E. S. Alvaro, N. S. Nudelman, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 880–885.
- [67] H. Suhr, *Tetrahedron Letters* **1966**, 47, 5871–5874.
- [68] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, 49, 273–412.
- [69] H. Grube, H. Suhr, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1570–1579.
- [70] O. L. Brady, F. R. Cropper, *J. Chem. Soc.* **1950**, 507–516.
- [71] H. Suhr, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 687, 175–182.
- [72] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit, *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, 3. Aufl., Akademie Verlag, Berlin, **1982**.
- [73] J. Koolman, K.-H. Röhm, *Taschenatlas der Biochemie*, 3. vollst. überarb. u. erw. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [74] G. Czihak, H. Langer, H. Ziegler, *Biologie*, 4. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1990**.

- [75] W. A. Daoud, S. K. Leung, W. S. Tung, L. H. Xin, K. Cheuk, K. Qi, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1242–1244.
- [76] <http://de.wikipedia.org/wiki/%CE%91-Helix>
- [77] A. Gossauer, *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle*, 1. Aufl., Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich, Schweiz, **2006**.
- [78] D. Nelson, M. Cox, A. L. Lehninger, K. Beginnen, *Lehninger Biochemie*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- [79] F. G. Hardy, L. M. Römer, T. R. Scheibel, *Polymer* **2008**, 49, 4309–4327.
- [80] S. Rammensee, U. Slotta, T. Scheibel, A. R. Bausch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2008**, 105, 6590–6595.
- [81] W. Keim, *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, 1. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [82] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kevlar-sheets-stacking-3D-vdW.png>
- [83] R. Kaiser-Alexnat, *Südostasian Mag.* **2008**, 3, 110–121.
- [84] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedon Lett.* **1963**, 19, 315–335.
- [85] E. Breitmaier, *Alkaloide*, 2. bearb. Aufl., B. G. Teubner GmbH, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2002**.
- [86] <http://www.natur-lexikon.com/Texte/MZ/003/00294-Indigo/MZ00294-Indigo.html>
- [87] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kathstrauch>
- [88] J. A. Simon, C. Duncan, J. Huggins, S. Solkowitz, T. P. Carmody, *Nicotine and Tobacco Research* **2009**, 11, 663–669.
- [89] M. El-Sayed, H. Müller, G. Rheinwald, H. Lang, S. Spange, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 746–754.
- [90] R. Abbel, H. Frey, D. Schollmeyer, A. F. M. Kilbinger, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2170–2176.
- [91] T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, A. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15158–15159.
- [92] C. Reichardt *Solvents and Solvent effects in Organic Chemistry*, 3rd ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [93] E. J. J. Groenen, W. N. Koelman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1979**, 7, 58–68.
- [94] S. Spange, D. Keutel, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 5, 423–428.
- [95] E. J. J. Groenen, W. N. Koelman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1979**, 75, 58–68.
- [96] Y. Zimmermann, S. Anders, K. Hofmann, S. Spange, *Langmuir* **2002**, 18, 9578–9586.
- [97] S. Spange, A. Reuter, *Langmuir* **1999**, 15, 141–150.
- [98] S. Spange, A. Reuter, E. Vilsmeier, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 59–69.
- [99] W. Klöpffer, G. Kaufmann, *Monatshefte für Chemie* **1973**, 104, 457–469.

- [100] P. Barbara, M. Nicol, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10215–10220.
- [101] H. W. Vollmann, *Chem. unserer Zeit* **2008**, *42*, 216–225.
- [102] <http://www.seilnacht.com/Lexikon/FLexikon.htm>
- [103] S. Struckmeier, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 402–409.
- [104] R. Meldola, *Ber. dt. Chem. Gesell.* **1911**, *44*, 911–956.
- [105] K. Hübner, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 274–275.
- [106] [http://de.wikipedia.org/wiki/Azalein_\(Teerfarbstoff\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Azalein_(Teerfarbstoff))
- [107] T. Gessner, U. Mayer, *Ullmanns Encyclopedia Ind. Chem.*, 7. Aufl., Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [108] O. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1623–1626.
- [109] H. R. Schweizer, *Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer Verlag, Heidelberg, **1964**.
- [110] <http://www.roempp.com/prod/index1.html>
- [111] G. Werth, A. Boiteux, *Archiv f. Toxikologie* **1968**, *23*, 82–103.
- [112] J. Gleister, *Br. Med. J.* **1926**, *1*, 650–652.
- [113] www.uni-regensburg.de
- [114] R. C. Schulz, G. Wegner, W. Kerner, *Makromol. Chem.* **2003**, *100*, 208–223.
- [115] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532.
- [116] K.-O. Henkel, T. Gerber, W. Dietrich, V. Bienengräber, *Mund Kiefer, GesichtsChir.* **2004**, *8*, 277–281.
- [117] P. H. Raven, R. F. Evert, S. E. Eichhorn, *Biologie der Pflanzen*, 4. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **2006**.
- [118] A. Schmid, *Ernährungs-Umschau* **2006**, *53*, 490–495.
- [119] D. Henschler, *Angew. Chem.* **2006**, *8*, 317–326.
- [120] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gold>
- [121] H.-G. Bachmann, G. Bachmann, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *23*, 46–49.
- [122] H. Parlar, D. Angerhöfer, *Chemische Ökotoxikologie*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [123] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diedrich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287.
- [124] I. Stibor *Anion Sensing*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [125] A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1997**.
- [126] F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 720–721.
- [127] F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864–874.
- [128] S. Valiyaveetil, J. F. J. Engbersen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 900–901.
- [129] P. Büllmann, S. Nishizawa, K. P. Xiao, Y. Umezawa, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1647–1654.

- [130] S. O. Kang, R. A. Begum, K. Bowman-James, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8048–8061.
- [131] J. L. Sessler, P. A. Gale, J. W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1095–1099.
- [132] A. P. Bisson, V. M. Lynch, M. K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2340–2342.
- [133] T. R. Kelley, M. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7072–7080.
- [134] Y. Inoue, T. Hakushi, Y. Liu, L.-H. Tong, B.-J. Shen, D.-S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 475–481.
- [135] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6403–6405.
- [136] B. Metz, J. M. Rosalky, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, *14*, 533–534.
- [137] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421.
- [138] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032.
- [139] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507–1508.
- [140] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 85–91.
- [141] K. Ogawa, S. Aoyaki, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2389–2392.
- [142] Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics* **1984**, *3*, 9–14.
- [143] M. Newcomb, A. M. Madonik, M. T. Blanda, J. K. Judice, *Organometallics* **1987**, *6*, 145–150.
- [144] S. Liu, T. Chen, *Polymer* **2001**, *42*, 3293–3296.
- [145] G. S. Bennett, R. J. Farris, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, *32*, 73–87.
- [146] I. Fukawa, T. Tanabe, *J. Polym. Sci. Part A* **1993**, *31*, 535–546.
- [147] G. Xiao, G. Sun, D. Yan, *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 309–315.
- [148] S. J. Zhang, D. C. Yang, S. Z. D. Cheng, Y. B. Zheng, Z. W. Wu, R. Yosomiya, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 198–200.
- [149] H. R. Kricheldorf, D. Fritsch, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4337–4344.
- [150] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**.
- [151] H. Pasch, W. Schrepp, *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer Verlag, Berlin, **2003**.
- [152] M. W. F. Nielen, *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, *18*, 309–344.
- [153] R. Lemaire, J. C. Tabet, P. Ducoroy, J. B. Hendra, M. Salzet, I. Fournier, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 809–819.
- [154] J. B. Williams, A. I. Gusev, D. M. Hercules, *Macromol.* **1996**, *29*, 8144–8150.
- [155] T. N. Laremore, S. Murugesan, T.-J. Park, F. Y. Avci, D. V. Zagorevski, R. J. Linhardt, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 1774–1776.

- [156] R. C. Beavis, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 653–659.
- [157] M. Karas, U. Bahr, *Mass Spectrom. Rev.* **1991**, 10, 335–357.
- [158] H. Ehring, M. Karas, F. Hillenkamp, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 471–480.
- [159] G. Ohanessian, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 219, 577–592.
- [160] S. F. Macha, T. D. McCarley, P. A. Limbach, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 397, 235–245.
- [161] C. Crone, *Dissertation* **2007**, Universität Lübeck.
- [162] T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, P. A. Staniland, *Polymer* **1981**, 22, 1096–1103.
- [163] D. Martin, H. G. Hauthal, *Dimethylsulfoxid*, Akad. Verlag, Berlin, **1971**.
- [164] Matsumoto, K.; Ohtsuki, J.; Hagiwara, R.; Matsubara, S. *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1339–1343.
- [165] Herbert, C. G.; Bass, R. G. *High Perform. Polym.* **1994**, 6, 303–319.
- [166] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 609–614.
- [167] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**.
- [168] A. Frick, C. Stern, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2006**.
- [169] G. W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe*, 2. überarb. Aufl., Hanser Verlag, München, Wien, **1999**.
- [170] A. Pohlers, *Laborbericht* **2009**, Technische Universität Chemnitz.
- [171] J. Lu, S. Yao, X. Tang, M. Sun, X. Zhu, *Optical Materials* **2004**, 25, 359–365.
- [172] P. Argyrakis, M. V. Kobryanskii, M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, *Synthetic Metals* **1997**, 91, 159–160.
- [173] A. Niazi, A. Azizi, M. Ramezani, *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, 71, 1172–1177.
- [174] P. Singh, S. Kumar, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, 59, 155–165.
- [175] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Edition, John Wiley & Sons, LTD, New York, Weinheim, **2005**.
- [176] D. Chopra, V. Thiruvengadam, T. N. Guru Row, *Crystal Growth & Design* **2006**, 4, 843–845.
- [177] H. Ito, A. B. Padias, Jr. H. K. Hall, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 2871–2881.
- [178] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5. überarb. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2002**.
- [179] H. R. Kricheldorf, K. Böisinger, G. Schwarz, *Makromol. Chem.* **2003**, 173, 43–65.
- [180] M. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Hetero. Chem.* **1999**, 10, 651–657.

- [181] R. S. Varma, D. Kumar, *Org. Lett.* **1999**, 5, 697–700.
- [182] B. Unterhalt, F. Bodinka, S. Moghaddam, *Arch. Pharm.* **1989**, 322, 829–830.
- [183] W. Hoederath, K. Hartke, *Arch. Pharm.* **1984**, 317, 938–945.
- [184] T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5210–5278.
- [185] J. Schurz, *Physikalische Chemie der Hochpolymeren*, Springer Verlag, **1974**.
- [186] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. bearb. und erw. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [187] AIST:RIO-DB: *Spectral Database for Organic Compounds SDBS online*.
- [188] C. Avendaño, C. de Diego, J. Elguero, *Magnet. Res. Chem.* **1990**, 28, 1011–1017.
- [189] K. L. Cheng, B. L. Goydish, *Microchem. J.* **1966**, 10, 158–170.
- [190] J. S. Fritz, T. A. Palmer, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 98–100.
- [191] G. Ackermann, H. Röder, *Talanta* **1977**, 24, 99–103.
- [192] A. S. Ulrich, *Prog. Nucl. Magnetic Reson. Spectros.* **2005**, 46, 1–21.
- [193] J. Korppi-Tommola, R. W. Yip, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 191–194.
- [194] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 409–416.
- [195] H. L. Schläfer, O. Kling, *Angew. Chem.* **1956**, 21, 667–670.
- [196] E. Asmus, A. Bull, F. Wollsdorf, *Z. anal. Chem* **1963**, 193, 81–85.
- [197] I. Roth, *Dissertation* **2006**, TU Chemnitz.
- [198] S. Anders, W. Schrepp, L. Kaßner, A. Pohlers, W. Hoyer, S. Spange, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, accepted.
- [199] R. Thorwirth, *Dissertation* **1999**, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal.
- [200] R. Martin, W. Götz, B. Vollmert, *Angew. Makromol. Chem.* **2003**, 132, 91–109.
- [201] M. Caroli Rezende, P. Campodonico, E. Abuin, J. Kossanyi, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 6, 1183–1190.
- [202] M. Bauer, A. Rollberg, A. Barth, S. Spange, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 26, 4475–4481.

7 Anhang

7.1 Kristallographische Daten

Tabelle 17: Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für M-DFB-MESMEb und M-DFB-MESb.

Verbindung	M-DFB-MESMEb	M-DFB-MESb
Empirische Summenformel	C ₁₆ H ₁₃ FO ₃ S	C ₁₅ H ₁₁ FO ₃ S
Molekulares Gewicht (g mol ⁻¹)	304.32	290.30
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P1 21/n 1	monoklin, P1 (1)/n
<i>a</i> (Å)	10.3999(3)	14.6587(16)
<i>b</i> (Å)	3.9761(10)	6.1804(4)
<i>c</i> (Å)	33.8898(8)	14.8741(12)
<i>V</i> (Å ³)	1390.40(6)	1278.0(19)
α (°)	90	90
β (°)	97.177(2)	108.485(9)
γ (°)	90	90
<i>Z</i>	4	4
Dichte (berechnet, mg m ⁻³)	1.454	1.509
<i>F</i> (000)	632	600
Kristallabmessungen (mm)	0.2 x 0.05 x 0.02	0.28 x 0.24 x 0.14
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.252	0.269
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Max. und min. Transmission	1.00000, 0.66755	1.00000, 0.97632
Strahlung (λ , Å), Messtemperatur (K)	Cu K α (1.54184), 100	Mo K α (0.71073), 100
Scan-Modus, Scan-Bereich θ (°)	ω scans, 4.32 – 61.99	ω scans, 2.93 – 26.00
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 10$ $-4 \leq k \leq 4$ $-38 \leq l \leq 38$	$-17 \leq h \leq 18$ $-7 \leq k \leq 7$ $-16 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	7900	9299
Unabhängige Reflexe	2178	2500
Daten	2178	2500
Restraints	0	0
Verfeinerte Parameter	190	195
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (F^2)	kleinste Fehlerquadrate (F^2)
<i>R</i> (int), Goodness-of-fit on F^2	0.0214, 1.051	0.0324, 0.927
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0282, 0.0749	0.0307, 0.0660
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0323, 0.0777	0.0471, 0.0684
Extrema d. letzten Diff.-Fourier Mappe (e Å ⁻³)	0.195, -0.241	0.264, -0.225

Tabelle 18: Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für MK und BFB.

Verbindung	MK	BFB
Empirische Summenformel	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	C ₂₀ H ₁₂ F ₂ O ₂
Molekulares Gewicht (g mol ⁻¹)	268.35	322.30
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 (1)/c	monoklin, P2 (1)/c
<i>a</i> (Å)	30.5014(6)	16.526(2)
<i>b</i> (Å)	7.4638(2)	6.116(2)
<i>c</i> (Å)	12.3660(3)	7.1552(6)
<i>V</i> (Å ³)	2815.09(12)	721.5(3)
α (°)	90	90
β (°)	90.511(2)	93.957(11)
γ (°)	90	90
<i>Z</i>	8	2
Dichte (berechnet, mg m ⁻³)	1.266	1.484
<i>F</i> (000)	1152	332
Kristallabmessungen (mm)	0.4 x 0.2 x 0.06	0.3 x 0.2 x 0.04
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.623	0.112
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	keine
Max. und min. Transmission	1.00000, 0.90324	1.00000, 0.97632
Strahlung (λ , Å), Messtemperatur (K)	Cu K α (1.54184), 100	Mo K α (0.71073), 100
Scan-Modus, Scan-Bereich θ (°)	ω scans, 4.35–62.00	ω scans, 3.55–25.97
Index-Bereich	–34 $\leq h \leq$ 34 –8 $\leq k \leq$ 8 –14 $\leq l \leq$ 14	–20 $\leq h \leq$ 19 –7 $\leq k \leq$ 4 –8 $\leq l \leq$ 8
Gemessene Reflexe	18680	3061
Unabhängige Reflexe	4345	1410
Daten	4345	1410
Restraints	0	0
Verfeinerte Parameter	362	109
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (F^2)	kleinste Fehlerquadrate (F^2)
<i>R</i> (int), Goodness-of-fit on F^2	0.0407, 0.842	0.0234, 0.890
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	0.0367, 0.0843	0.0332, 0.0754
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0631, 0.0912	0.0594, 0.0802
Extrema d. letzten Diff.-Fourier Mappe (e Å ⁻³)	0.204, –0.167	0.202, –0.219

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

Chemnitz, den 08.01.2010

Susann Anders

Lebenslauf

Name: Susann Anders

Geburtsdatum: 02.06.1979 in Marienberg

Familienstand: ledig

Schulbildung: 07/1998 Abitur am Gymnasium in Marienberg

Studium: 10/1998–08/2003 Chemie-Studium an der Technischen Universität Chemnitz in Chemnitz
Schwerpunktfach: Organische Chemie
Wahlpflichtfach: Polymerchemie
Diplomarbeit: „Synthese und Funktionalisierung oligomerer und polymerer aromatisch-aliphatischer Aminoketone vom MICHLERS Keton-Typ“ an der Professur Polymerchemie (Prof. Dr. S. Spange)
Abschluss: Diplom

Promotion: 09/2003–08/2009
wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Chemnitz,
Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie,
Professur Polymerchemie (Prof. S. Spange)

seit 09/2009
wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Chemnitz,
Fakultät für Maschinenbau, Institut für Strukturleichtbau
und Sportgerätetechnik, Professur Strukturleichtbau und
Kunststoffverarbeitung (Prof. L. Kroll)

Publikationen:

Y. Zimmermann, S. Anders, K. Hofmann, S. Spange, **Influence of Chemical Solvent Properties on the External and Internal Surface of Silica Particles in Slurry.** *Langmuir* **2002**, 18, 9578–9586.

S. Spange, R. Sens, Y. Zimmermann, A. Seifert, I. Roth, S. Anders, K. Hofmann, **A solvatochromic dye for probing significantly the dipolarity/polarizability of HBD (hydrogen bond donating) environment.** *New J. Chem.* **2003**, 27, 520–524.

S. Anders, W. Schrepp, W. Hoyer, H. Giegengack, D. Voigt, S. Spange, **Gemischt aromatisch-aliphatische Polyaminoketone – Eine neue Substanzklasse mit teilkristallinen Eigenschaften.** *Macromol. Biosci.* **2006**, 204, F71, Sonderausgabe für die Teilnehmer des Makromolekularen Kolloquiums am 23.–25.02.2006 in Freiburg.

S. Anders, W. Schrepp, L. Kaßner, A. Pohlers, W. Hoyer, S. Spange, **Fabrication of Aromatic-Aliphatic Aminoketone Polymers with Terminal Fluorine Groups.** *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, accepted.

S. Anders, W. Schrepp, L. Kaßner, S. Spange, **Routes to Cyclic Michler's Ketones and Corresponding Crystal Violet Derivates.** *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, vorbereitet zum Einreichen.

Beiträge zu Tagungen, Seminaren und Workshops

S. Anders, I. Roth, S. Spange

„Synthese chromophorer Polymere mit dipolaren Funktionalitäten.“ (Poster)

15.–16.03.2004 GDCh-Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie „Fortschritte bei der Synthese und Charakterisierung von Polymeren“ in Düsseldorf

S. Anders, W. Schrepp, W. Hoyer, H. Giegengack, D. Voigt, S. Spange

„*Gemischt aromatisch-aliphatische Polyaminoketone – Eine neue Substanzklasse mit teilkristallinen Eigenschaften.*“ (Poster)

23.–25.02.2006 Makromolekulares Kolloquium in Freiburg

S. Anders, S. Spange

„*Gemischt aromatisch-aliphatische Aminoketone – eine Substanzklasse mit vielseitigen Eigenschaften.*“ (Vortrag)

Juni 2008 Doktorandenseminar des Institutes für Chemie der TU Chemnitz

Danksagung

Da die Anfertigung einer solchen Arbeit nicht ohne die Unterstützung einiger Personen möglich ist, möchte ich die Gelegenheit nutzen, ihnen meinen Dank auszusprechen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. S. Spange für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses vielseitigen und sehr interessanten Forschungsthemas. Insbesondere möchte ich mich für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie der Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen Tagungen bedanken.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprojektes „Synthese und Charakterisierung oligomerer und polymerer aromatisch-aliphatischer Amino-ketone“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert, der mein Dank für die gewährte finanzielle Unterstützung gebührt.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. K. Banert für das entgegengebrachte Vertrauen hinsichtlich der selbständigen Durchführung NMR-spektroskopischer Messungen an der Professur Organische Chemie (TU Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie). Dr. M. Hagedorn und Dr. J. Lehmann gilt mein Dank für die Einweisung am NMR-Spektrometer und die Hilfsbereitschaft bei der Durchführung von Flüssig-NMR-Experimenten.

Für die Anfertigung der zahlreichen MALDI-TOF Massenspektren danke ich Dr. W. Schrepp und G. Lupa der BASF SE Ludwigshafen.

Außerdem danke ich D. Voigt und Dr. A. Lederer vom Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V. für die Anfertigung der GPC-Analysen.

Bei Dr. F. Simon vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. möchte ich mich für die Durchführung der XPS-Messungen bedanken.

Für die elementaranalytischen Untersuchungen gilt mein Dank:

J. Baumann, Y. Schlesinger, R. Franzky, R. Berthel der Professur Organische Chemie (TU Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie unter Leitung von Prof. Dr. K. Banert), J. Fritzscht und U. Stöß der Professur Anorganische Chemie (TU Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Lang) und K. Muchina (Friedrich-Schiller Universität Jena, Chemisch Geowissenschaftliche Fakultät, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Kompetenzzentrum Polysaccharidforschung unter Leitung von Prof. Dr. T. Heinze).

Des Weiteren möchte ich mich bei B. Berthel (TU Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie unter Leitung von Prof. Dr. K. Banert) und Dr. M. Tabatabai des Lehrstuhls für Präparative Polymerchemie der Heinrich Heine Universität Düsseldorf (Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Ritter) für die massenspektrometrischen Messungen recht herzlich bedanken.

Dr. T. Rüffer und D. Schaarschmidt der Professur Anorganische Chemie (TU Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Lang) danke ich für die Röntgeneinkristallstrukturanalysen.

Bei meinen Kollegen Dr. A. Seifert, R. Lungwitz und A. Mehner möchte ich mich für die Anfertigung der Festkörper-NMR-Spektren sowie der damit verbunden Unterstützung bei der Auswertung bedanken.

Für die Einweisung und der Unterstützung bei den Fluoreszenzmessungen danke ich meinem Kollegen I. Kahle.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen Dr. K. Hofmann, R. Jaeschke, K. Schreiter und A. Oehlke für die Unterstützung bei der Anfertigung und Auswertung von Flüssig-NMR-Spektren.

Bei Dr. A. Pohlers der Professur Röntgen- und Neutronendiffraktometrie (TU Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Physik unter Leitung von Prof. Dr. W. Hoyer) bedanke ich mich für die Messung und Diskussion der XRD-Spektren.

P. Schönherr der Professur Polymerchemie danke ich für die an der Professur Physikalische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. W. Goedel durchgeführten thermogravimetrischen Analysen.

Insbesondere möchte ich meiner damaligen studentischen Hilfskraft, jetzt wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Professur Polymerchemie der TU Chemnitz L. Kaßner für die praktische Unterstützung bei zahlreichen Synthesen danken.

Für die technische Unterstützung sowie der Beschaffung spezieller Chemikalien und Geräten bedanke ich mich bei unserer Laborantin S. Kehr.

Mein besonderer Dank gilt Dr. K. Hofmann, K. Schreiter, A. Oehlke, Dr. A. Seifert der Professur Polymerchemie, Dr. S. Höhne des Leibniz-Instituts Dresden und Dr. I. Roth der Professur Strukturleichtbau und Kunststoffverarbeitung für die vielen umfangreichen wissenschaftlichen Diskussionen, für die konstruktive Kritik sowie für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Insbesondere bedanke ich mich für die vielen aufbauenden und aufmunternden Worte bei K. Schreiter, R. Jaeschke und Dr. I. Roth.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Professur Polymerchemie für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung, die mir zuteil wurde, bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Freund und meiner Familie für deren Verständnis und ihrer Unterstützung bedanken.